n° 2173

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

Specialite : Chimie Physique

par Francine BILLIAU

Sujet de la Thèse :

Contribution à l'étude des processus de recombinaison de l'électron solvaté dans les stades primaires de la radiolyse des liquides

Soutenue le 29 novembre 1976 devant la commission d'examen

M. MAGAT ---------- Président

R. MARX
P. KOTTIS
J. BELLONI
J. SUTTON
} Examinateurs

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

pour obtenir

LE TITRE DE DOCTEUR 3ème CYCLE

Specialite : Chimie Physique

par Francine BILLIAU

Sujet de la Thèse :

Contribution à l'étude des processus de recombinaison de l'électron solvaté dans les stades primaires de la radiolyse des liquides

Soutenue le 29 novembre 1976 devant la commission d'examen

M. MAGAT ---------- Président

R. MARX
P. KOTTIS
J. BELLONI
J. SUTTON
} Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Œ travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie des Rayonnements sous la Direction de Monsieur le Professeur Magat et de Madame le Professeur Marx, Directrice du Laboratoire Associé.

Je voudrais exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur Magat pour la confiance qu'il m'a témoignée en m'accueillant dans son laboratoire et pour l'intérêt soutenu qu'il a bien voulu manifester pour ce travail.

Je voudrais aussi remercier Madame le Professeur Marx, Monsieur le Professeur Kottis et Monsieur Sutton qui ont bien voulu accepter d'examiner cette thèse et m'ont fait bénéficier de leurs remarques.

Madame Belloni, Maître de Recherche au CNRS a dirigé ce travail avec beaucoup d'enthousiasme et aussi de patience. Ses conseils et ses encouragements m'ont beaucoup aidée et ont contribué à faciliter mes débuts dans la recherche. Je suis heureuse de pouvoir lui témoigner ma profonde gratitude.

Tout au long de ce travail, j'ai bénéficié de l'appui précieux de J.Delaire que je remercie très amicalement.

Je suis gré à Monsieur P.Cordier, Chargé de Recherche au CNRS des discussions intéressantes que nous avons eues ensemble.

Ce travail a bénéficié des remarques et de l'expérience de Madame Delcourt, Maître Assistante et de Monsieur Saito du CEN de Saclay et je les en remercie vivement.

Mes chaleureux remerciements s'adressent également à tous les techniciens de l'équipe, en particulier Madame Minana et Monsieur Delouis qui ont apporté avec beaucoup de sympathie une contribution parfois importante à ce travail. Je dois aussi beaucoup aux réalisations des techniciens services généraux, Messieurs Beck, Bazouin, Bellec, Jaffré et Bourgeais.

Je tiens également à remercier Mesdames Colardelle, Chartrain, Boutouyrie, Messieurs Chauveau et Aliouat qui ont assuré la réalisation matérielle, tous avec dévouement.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548104_0003

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

1 - L'interaction du rayonnement avec la matière..... 1

2 - Position du problème..... 4

2-1 - Recombinaison $\bar{e}_{solv}$ - cation..... 5

2-2 - Influence du soluté sur les effets primaires..... 7

3 - Solvants étudiés..... 8

3-1 - L'ammoniac..... 8

3-2 - Le 1-2 diméthoxyéthane..... 9

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

A - CONDITIONS EXPERIMENTALES.....11

1 - Traitement des parois.....11

2 - Purification des solutions.....11

3 - Préparation des échantillons.....13

4 - Les cellules.....16

B - TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....18

1 - La radiolyse stationnaire.....18

2 - La radiolyse pulsée.....20

3 - Spectrophotométrie.....23

CHAPITRE III : L'AMMONIAC

A - RESULTATS.....25

1 - Radiolyse stationnaire du solvant pur et en présence de solutés.....25

1-1 - Radiolyse stationnaire du solvant pur à 20°C et à -50°C.....25

1-1-1 - Espèces primaires de la radiolyse.....25

1-1-2 - Rendements de produits stables à 20°C et à -50°C.....26

1-2 - Radiolyse stationnaire à 20°C de NH_3 liq en présence de capteurs.....28

1-2-1 - Soluté réducteur.....29

1-2-2 - Soluté oxydant.....31

1-3 - Radiolyse stationnaire de NH_3 liq en présence d'alcoolate.....33

2 - Etude spectrophotométrique des solutions de métaux alcalins dans NH_3 liq à 20°C et à -50°C.....34
2-1 - Principe de la méthode.....34
2-2 - Conditions de l'expérience.....35
2-3 - Spectres d'absorption du solvant pur.....35
2-4 - Propriétés optiques de l'ion amidure.....37
2-5 - Propriétés d'absorption des solutions de métaux alcalins à 20°C et à -50°C.....39
2-5-1 - Solutions stables.....39
2-5-2 - Solutions métastables.....39
2-5-3 - Effet de la concentration.....41
2-5-4 - Effet de la température.....41
2-5-5 - Effet isotopique.....41

3 - Radiolyse pulsée de NH_3 liq à -50°C.....42
3-1 - Radiolyse pulsée de NH_3 liq pur à -50°C.....44
3-1-1 - Spectre d'absorption des espèces transitoires.....44
3-1-2 - Cinétique des espèces transitoires.....45
3-2 - Radiolyse pulsée de NH_3 liq à -50°C en présence de métal alcalin.....46
3-2-1 - Evolution cinétique des spectres d'absorption.....47
3-2-2 - Cinétiques et constantes de vitesse....49
3-3 - Radiolyse pulsée de NH_3 liq en présence d'alcoolate.....51
3-3-1 - Analyse du spectre d'absorption.....52
3-3-2 - $G_{e^-_{solv}}$ (3 ns).....53

B - DISCUSSION.....54
1 - Rendements primaires moléculaires et radicalaires.....54
1-1 - Rappel de quelques travaux antérieurs à 20°C....54
1-2 - Rendements à basse température (-50°C).....57

2 - Structure et propriétés optiques de l'électron solvaté....58
2-1 - Rappel bibliographique.....58
2-1-1 - Le modèle du polaron.....59
2-1-2 - Le modèle de la cavité.....60
2-1-3 - Le modèle continu.....60
2-1-4 - Le modèle semi-continu.....62
2-1-5 - Résultats récents de Kevan et interprétation.....65
2-2 - Propriétés optiques de l'électron solvaté dans H_2O.....66
2-3 - Propriétés optiques de l'électron solvaté dans NH_3.....67
3 - Identification des espèces transitoires présentes en fin d'impulsion dans la radiolyse pulsée de NH_3 liq.....70
3-1 - En présence de métal alcalin.....70
3-2 - Application des données de la variation $G_{\bar{e}_{am}}$ (t) dans le milieu pur.....73
3-3 - Interprétation des résultats pour la constante de vitesse de recombinaison.....75

CHAPITRE IV - LE 1-2 DME

A - RESULTATS.....78
1 - Radiolyse stationnaire du 1-2 DME.....78
2 - Solutions de métaux alcalins dans le 1-2 DME.....80
3 - Etude par radiolyse pulsée à 3.10^{-9} s du 1-2 DME pur.....81
3-1 - Spectre d'absorption transitoire.....81
3-2 - Cinétique de disparition.....81
4 - Détermination de la constante de vitesse de recombinaison $\bar{e}_{solv}\ C^+$.....82
5 - Détermination du rendement $G_{\bar{e}_{solv}}$ à 3.10^{-9} s.....85
5-1 - Spectre d'absorption des espèces transitoires....86
5-2 - Analyse cinétique.....89
5-2-1 - Cinétique de disparition de l'électron solvaté.....89

5-2-2 - Cinétique de disparition de Φ_2^-.....90
5-2-3 - Constante de vitesse $k(\bar{e}_{solv} + \Phi_2)$.....91
5-3 - $G_{\bar{e}_{solv}}$ (3 ns).....91
6 - Etude en milieu basique.....93
6-1 - Expériences préliminaires de photodétachement...94
6-2 - Radiolyse pulsée en milieu basique.....94
6-2-1 - Spectres d'absorption des espèces transitoires.....94
6-2-2 - Cinétique des espèces transitoires.....96
B - DISCUSSION.....97
1 - Calcul de la constante de vitesse limitée par la diffusion.....97
1-1 - Association des ions.....100
1-2 - Effet de force ionique.....100
1-3 - $G_{\bar{e}_{solv}}$ (3 ns).....101
2 - Comparaison avec les autres solvants.....102

CONCLUSION GENERALE.....105

BIBLIOGRAPHIE.....105

CHAPITRE I : INTRODUCTION GENERALE

Lorsqu'un rayonnement ionisant énergétique (γ, particules accélérées) traverse la matière, une fraction de l'énergie est déposée dans le milieu, conduisant à un certain nombre de réactions chimiques caractérisées par la disparition des espèces initiales, la formation d'espèces transitoires à très courte durée de vie tels ions, radicaux dont nous allons considérer plus en détail les processus et enfin la formation de produits stables.

1 - L'INTERACTION DU RAYONNEMENT AVEC LA MATIERE

Le modèle de Platzman /1/ décrit en détail l'évolution dans le temps et dans l'espace des évènements primaires qui se produisent à la suite du dépôt d'énergie dans le milieu et qu'il décompose en distinguant principalement trois étapes :

1-1 - L'ETAPE PHYSIQUE

Dans le cas du rayonnement γ le photon arrache aux molécules des électrons - essentiellement par effet Compton - en leur communiquant une partie de son énergie et, selon que l'énergie transmise est supérieure ou inférieure au potentiel d'ionisation de la molécule, celle-ci peut être ionisée (E > P.I.) après passage éventuellement par un état superexcité ou simplement excitée(E < P.I.). Lorsque la perte d'énergie de l'électron excède le potentiel d'ionisation, un autre électron dit secondaire est produit, emportant l'excès d'énergie pour créer à son tour d'autres ionisations ou excitations. C'est pourquoi l'on peut confondre l'action d'un rayonnement γ et celle d'un faisceau d'électrons accélérés de grande énergie puisqu'il s'agit dans les deux cas pour l'essentiel de l'interaction

d'électrons assez énergétiques avec le milieu. L'ionisation ou l'excitation des molécules a lieu seulement avec une certaine probabilité qui peut être représentée comme une section efficace d'ionisation ou d'excitation dans différents niveaux électroniques, celles-ci augmentant lorsque l'énergie des électrons secondaires diminue.

Cependant en phase condensée, lorsque les électrons ne possèdent plus qu'une faible énergie en fin de parcours et lorsque la section efficace devient très importante, les molécules concernées par l'interaction se trouvent très rapprochées et par conséquent le dépôt de l'énergie a lieu dans de petits volumes privilégiés, donc d'une manière hétérogène / 1-4/. Suivant l'énergie de l'électron ces volumes peuvent aller d'un diamètre de quelques angströms à plusieurs centaines et ils s'apparentent alors aux traces de rayonnement de haut transfert d'énergie linéaire (T.E.L.). Selon la terminologie adoptée couramment et introduite par Mozumder et Magee /5/ lorsqu'ils ont calculé la fraction de l'énergie absorbée sous différentes formes, on distingue :

- "LES GRAPPES" ou "SPURS" : 6 eV < E < 100 eV

qui contiennent des espèces excitées et de une à quelques paires d'ions. La valeur E = 6 eV est la limite inférieure donnée pour l'eau qui correspond au premier niveau d'excitation E_1.

- "LES NUAGES" ou "BLOBS" : 100 eV < E < 500 eV.

Ce sont les traces produites par des électrons secondaires de faible énergie.

- "LES PETITES TRACES" ou "SHORT TRACKS" : 500 eV < E < 5000 eV.

Il s'agit de traces produites par un électron secondaire d'énergie moyenne, c'est-à-dire que les grappes qui les composent se recouvrent dès leur création au lieu d'être isolées comme celles qui sont produites le long de la trajectoire primaire.

- "LES TRACES RAMIFIEES" ou "BRANCH TRACKS" : E > 5000 eV.

Il s'agit de trajectoires d'électrons secondaires d'énergie suffisamment élevée pour que les traces se décomposent comme celles de l'électron primaire en "grappes", "nuages"...

Cette séquence d'évènements primaires qui correspond à l'étape physique du dépôt d'énergie est très brève. On l'estime terminée en 10^{-14} s.

1-2 - L'ETAPE PHYSICO-CHIMIQUE : 10^{-14} s à 10^{-10} s

A ce stade commence l'homogénéisation des espèces par diffusion, non sans que simultanément certaines réactions de recombinaison se produisent entre les espèces primaires. Les électrons dits de subexcitation, c'est-à-dire ceux qui ne possèdent plus assez d'énergie pour porter les molécules dans leur premier niveau d'excitation E_1, perdent leur énergie en 10^{-13} à 10^{-12} s en excitant des vibrations et des rotations des molécules avant d'être thermalisés.

Puis interviennent plusieurs possibilités pour ce qui est du sort final de l'électron :

- Il existe une probabilité qui concerne environ 10 % des espèces selon Ko et Mozumder /6/ et qui est la recombinaison géminée de l'électron et du cation avant même thermalisation de l'électron.

- L'électron thermalisé est éjecté si près du cation parent qu'il se recombine très rapidement avec lui (10^{-12} s) et n'a pas le temps de se solvater.

- Après thermalisation l'électron se trouve stabilisé (10^{-12} à 10^{-11} s) dans un puits de potentiel créé par l'orientation des dipôles des molécules autour de sa charge.

La recombinaison de l'électron, solvaté ou non, avec le cation parent est augmentée dans les solvants de faible constante diélectrique.

1-3 - L'ETAPE CHIMIQUE : ($\lesssim 10^{-10}$ s)

Elle correspond aux phénomènes de recombinaison des électrons solvatés, des ions et des radicaux qui font place aux espèces stables. Les processus commencent très tôt alors que les espèces ne sont pas réparties encore d'une manière homogène et ils se poursuivent ensuite après diffusion, selon les lois de la cinétique homogène.

2 - POSITION DU PROBLEME

L'énergie déposée est donc seulement partiellement utilisée à ioniser des molécules. Sur 100 eV absorbés, on trouve en phase gazeuse un nombre maximum de 3 à 4 paires d'ions, soit un rendement d'ionisation primaire $G_o \lesssim 3$ à 4. L'énergie d'ionisation étant proche de 10 eV par molécule, ce rendement représente seulement 30 % à 40 % de l'énergie déposée. En phase condensée, le potentiel d'ionisation étant abaissé /7/, on peut attendre que le rendement d'ionisation primaire G_o soit légèrement supérieur. Au cours du temps, du fait des recombinaisons en électrons solvatés le rendement à un instant t, $G_{e_{solv}^-}(t)$ décroît donc à partir de G_o. Les recombinaisons dépendent beaucoup de la distribution spatiale initiale des espèces, puis de la vitesse des réactions ainsi que des coefficients de diffusion et des constantes diélectriques.

Nous pouvons donc écrire

$$G_{e_{solv}^-}(t) = G_o - G_{recomb}(t) \quad (\text{distribution spatiale à } t=0, d., \mathcal{D}_{e_{solv}^-}, \mathcal{D}_r, \mathcal{D}_i ..)$$

où

$\mathcal{D}_{e_{solv}^-}$, $\mathcal{D}_r$, $\mathcal{D}_i$ = coefficients de diffusion de e_{solv}^- et des espèces avec lesquelles il réagit.

d = constante diélectrique.

Le coefficient de diffusion dépend lui-même de l'état de solvatation de l'électron donc du temps, puisqu'il décroît de plusieurs ordres de grandeur au moment de la solvatation de l'électron. De même les propriétés diélectriques du milieu changent entre le moment de la création de la paire d'ions et l'arrangement microscopique du milieu autour des charges.

Si l'on admet que le rendement d'ionisation primaire G_o varie peu d'un liquide à un autre, par contre la recombinaison des espèces dépend non seulement du temps mais aussi des propriétés du liquide. En particulier si la seule réaction de disparition de l'électron est sa recombinaison avec le

cation parent, on comprend l'importance du paramètre d , la constante diélectrique, sur la vitesse de recombinaison et donc sur le rendement de recombinaison.

2-1 - RECOMBINAISON $\bar{e}_{solv}$ CATION

Les problèmes qui se posent alors concernent la validité des modèles de recombinaison proposés, qui calculent à partir des propriétés des ions primaires créés et d'une certaine distribution spatiale initiale, l'évolution ultérieure spatiale et temporelle du système. Les modèles théoriques de diffusion /8-9/ tiennent compte de l'influence du champ coulombien existant entre les paires d'ions primaires sur la cinétique de leur disparition par recombinaison et calculent les rendements en fonction des paramètres physiques de chaque liquide à partir de l'équation de Smoluchowski /10/ qui, en coordonnées sphériques, s'exprime de la façon suivante:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \mathcal{D} \frac{\partial^2 \rho}{\partial r^2} + 2\mathcal{D}\left(\frac{2}{r} + \frac{e}{r^2}\right) \cdot \frac{\partial \rho}{\partial t} - k\rho \qquad \text{(A)}$$

où $\rho(r,t)$ = densité des ions, qui représente une grandeur proportionnelle à $G_{\bar{e}_{solv}}(t)$.

- r = distance entre les ions.
- a = distance critique d'Onsager qui est définie comme la distance à partir de laquelle les forces d'attraction coulombienne de l'ion sont égales à l'énergie thermique du milieu : $a \equiv \frac{e^2}{dkT}$.
- $\mathcal{D}$ = coefficient de diffusion des espèces.

Les modèles explicitent comment le rendement en électrons solvatés dépend des caractéristiques du solvant, notamment de la constante diélectrique. Ils supposent toutefois que la probabilité de recombinaison avec le cation parent dépend seulement de la vitesse de diffusion mutuelle dans le champ d'attraction coulombien entre les deux charges, attribuant donc

implicitement à la réaction $\bar{e}_{solv}$ + cation une constante de vitesse limitée par la diffusion /8-9/, quelle que soit la distribution des deux espèces à tout instant.

Expérimentalement, on a su déterminer avec précision le rendement en électrons hydratés $G_{\bar{e}_{aq}}$ dans l'eau à différentes étapes de temps /11-13/, car la radiolyse de ce solvant a beaucoup été étudiée. Puis de nombreux autres solvants ont également été examinés, notamment l'ammoniac liquide pour lequel les résultats ont permis de mettre en évidence un rendement en électrons ammoniés particulièrement grand compte-tenu de la faible valeur de la constante diélectrique /14-15/ ($G_{\bar{e}_{am}}$ (20°C) = 1,9(1 µs) et $d_{20°C}$ = 17 ; $G_{\bar{e}_{am}}$ (-50°C) = 3,0(3 ns) et $d_{-50°C}$ = 25). Il est en effet surprenant que $G_{\bar{e}_{am}}$ soit à peine inférieur au rendement dans l'eau ($G_{\bar{e}_{aq}}$ = 3,3(3 ns) et d(25°C) = 78) /12/.

Le rendement en électrons ammoniés, confirmé d'ailleurs par d'autres auteurs /16-17/, est un résultat important en ce qu'il constitue une anomalie par rapport aux prévisions des divers modèles. Belloni et al /15/ ont interprété la valeur élevée de $G_{\bar{e}_{am}}$ (3 ns) comme résultant de la réaction particulièrement faible entre $\bar{e}_{am}$ et NH_4^+ ($k \simeq 10^6$ ℓ mol^{-1} s^{-1} à -50°C). Les résultats obtenus depuis avec le solvant hydrazine /18/ ont montré que la constante de vitesse de réaction de l'électron solvaté avec l'ion $N_2H_5^+$ ($k = (5\pm3)10^7$ ℓ mol^{-1} s^{-1} à 20°C) n'est pas non plus limitée par la diffusion, et la valeur élevée du rendement ($G_{\bar{e}_{solv}}$ = 3,4(3 ns)) a également été expliquée par la lenteur de la réaction de recombinaison $\bar{e}_{N_2H_4}$ + $N_2H_5^+$.

Ces résultats ont contribué à faire ressortir l'insuffisance des modèles en ce qu'ils méconnaissent le fait que la disparition de l'électron solvaté n'est pas nécessairement limitée par la diffusion. Il apparaît donc nécessaire d'étudier différents milieux pour examiner dans quelle mesure la réaction peut dépendre également de la nature du solvant. De plus, afin de se rapprocher du cas idéalisé où les réactions de l'électron solvaté sont essentiellement des recombinaisons avec le cation, nous préférons choisir certains solvants particuliers. C'est ainsi que la stabilité des solutions de métaux alcalins implique que les réactions :

$\bar{e}_{solv}$ + solvant (1)

$\bar{e}_{solv} + \bar{e}_{solv}$ (2)

n'ont pas lieu. Par conséquent les solvants où les métaux alcalins se dissolvent sans réaction appréciable sont plus proches des liquides idéalisés.

Nous chercherons expérimentalement dans ce type de solvant dans quelle mesure l'influence de certains paramètres correspond ou non à celle que prévoient les modèles théoriques, et plus particulièrmeent nous examinerons les corrélations entre les valeurs de $G_{\bar{e}_{solv}}$ à un temps donné et la constante de vitesse de recombinaison de l'électron.

Le travail exposé ici s'inscrit d'ailleurs dans le cadre plus général d'une étude systématique plus complète qui est entreprise sur différents liquides au laboratoire et à laquelle il apporte sa contribution.

2-2 - INFLUENCE DU SOLUTE SUR LES EFFETS PRIMAIRES

Il est bien admis généralement, qu'un soluté de faible concentration ne modifie en rien les effets d'un rayonnement sur le solvant. Pourtant certains solvants irradiés en présence de base ont montré une importante augmentation du rendement en électrons par rapport au milieu pur /19/ sans qu'aucune explication satisfaisante à ce jour n'ait été trouvée. C'est ainsi que dans l'éthylène diamine Dye et al /20/ observent une absorption à temps long beaucoup plus grande que celle obtenue en fin d'impulsion. Ces résultats ont été rapprochés de ceux obtenus dans la radiolyse stationnaire de l'ammoniac en présence d'éthanolate où des rendements en électrons ammoniés particulièrement grands ($G_{(\bar{e}_{am})} = 11 \pm 2$)ont été obtenus /21/. Lors de l'étude du photodétachement d'électrons solvatés à partir d'anions excités par photons ultraviolets, Tissier a obtenu des rendements de photodétachement proches des rendements théoriques ($\Phi = 1$) /22/ et a été amenée à penser qu'une partie des électrons formés par radiolyse dont l'origine n'était pas que l'ionisation, serait due à un photodétachement efficace. L'énergie nécessaire à la formation de ce surplus proviendrait de l'excitation transférée aux anions basiques, soit à partir des molécules du solvant, soit par l'intermédiaire des électrons de subexcitation.

Une telle interprétation remettrait naturellement en cause les hypothèses classiques de l'influence d'un soluté sur les processus primaires. Sinon nous sommes amenés à supposer que la valeur de G_o est beaucoup plus grande que celle admise habituellement. Ceci nous a donc conduit à étudier le solvant également en présence d'une base.

3 - SOLVANTS ETUDIES

L'objet de ce travail a consisté à étudier deux milieux de polarités différentes, essentiellement par méthodes impulsionnelles : l'ammoniac ($d_{20°C}$ = 17 ; $d_{-50°C}$ = 25) et un éther, le 1-2 diméthoxy-éthane ($d_{20°C}$ = 4,5).

3-1 - L'AMMONIAC

L'influence sur le rendement en électrons solvatés de la constante de vitesse effective de recombinaison électron cation a été établie /15/. Il nous faut maintenant connaître précisément la réaction de disparition de l'électron solvaté qui sera responsable de la décroissance de $G_{e^-_{solv}}(t)$ dans le cadre des modèles de diffusion /8-9/. Les résultats de Belloni et al /15/ ont en effet montré que l'électron ammonié ne se recombinait pas avec le cation parent NH_4^+ ($k \simeq 10^6$ $\ell.mol^{-1}.s^{-1}$). Ces auteurs ont supposé que l'électron ammonié devait donc disparaître avec l'espèce radicalaire NH_2 et ont donc essayé d'observer la formation de l'ion amidure NH_2^- qui serait issu de la réaction :

$$\bar{e}_{am} + NH_2 \rightarrow NH_2^- \qquad (1)$$

et dont les propriétés optiques sont connues. Mais aucune absorption due à cette espèce n'a été observée.

Par ailleurs le spectre des espèces transitoires observé après une impulsion de 3 nanosecondes présente, outre une grande bande d'absorption s'étendant dans l'infra-rouge attribuée à l'électron solvaté, deux bandes

non identifiées à 260 nm et 320 nm que quelques arguments ont fait attribuer aux radicaux NH et NH_2, mais jusqu'à présent cette hypothèse n'a pas été confirmée.

Notre but consistait donc par l'étude de capteurs appropriés, à la fois à comprendre le mécanisme de la réaction de $\bar{e}_{am}$ avec le radical NH_2, à identifier les bandes d'absorption du domaine U.V. et surtout à tenter de déterminer la constante de vitesse de la réaction ( ). En effet, celle-ci doit jouer un rôle très important sur le rendement de recombinaison si, comme on peut l'admettre la recombinaison électron cation est négligeable.

Récemment Nielsen et al /23/ ont complété l'étude des spectres de H, OH, D et OD et de l'électron hydraté dans le domaine ultraviolet, par radiolyse pulsée de solutions aqueuses à température ambiante. Ils ont trouvé que toutes ces espèces transitoires présentaient des absorptions vers 200 nm. Les auteurs /24/ suggèrent que l'absorption révélée par la présence de l'électron hydraté est sans doute une propriété commune aux électrons solvatés et qu'elle pourrait apparaître dans l'ammoniac. L'identification des bandes du spectre transitoire dans NH_3 exigeait donc d'abord d'établir les propriétés d'absorption de $\bar{e}_{am}$ dans le domaine ultraviolet, que nous avons choisi d'étudier dans les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac. Il est en effet maintenant bien admis que les spectres d'absorption de $\bar{e}_{am}$ obtenus par radiolyse pulsée sont identiques à ceux observés dans les solutions de métaux alcalins dans l'ammoniac.

3-2 - LE 1-2 DIMETHOXYETHANE

Nous avons choisi, parmi les éthers, en général peu étudiés, le 1-2 diméthoxyéthane (CH_3-O-CH_2-CH_2-O-CH_3). Nous nous proposons de déterminer le rendement en électrons solvatés : pour cela l'impulsion doit être assez brève, ce qui est le cas pour l'accélérateur Fébétron 706 (3.10^{-9} s). Dans le cas contraire, qui est celui de la seule étude publiée sur ce solvant /25/, la décroissance de l'électron solvaté, qui est rapide dans ce solvant, intervient pendant l'impulsion même et la quantité d'électrons solvatés à la fin de celle-ci dépend fortement des conditions d'irradiation.

Nous nous attendons néanmoins à un rendement faible, éloigné du rendement d'ionisation primaire, puisque la séquence des évènements primaires doit avoir donné lieu à de nombreuses réactions de recombinaisons de $\bar{e}_{solv}$.

Une autre raison à ce choix réside dans la détermination de l'influence des paramètres qui régissent la recombinaison : $\bar{e}_{solv}$ + cation, en d'autres termes d'évaluer la constante de vitesse de recombinaison. Nous avons donc choisi un solvant où les deux réactions (1) et (2) n'ont pas lieu, les seules voies de disparition de l'électron étant les réactions avec le cation ou les radicaux.

Nous avons déterminé par radiolyse pulsée le spectre d'absorption transitoire du solvant pur, puis du solvant en présence d'un soluté aromatique, capteur de $\bar{e}_{solv}$ afin de mesurer $G_{\bar{e}_{solv}}$ et enfin du solvant en présence d'une base, afin d'examiner si le rendement $G_{\bar{e}_{solv}}$ était différent de celui du milieu pur et s'il pouvait se former un surplus d'électrons. Nous avons terminé cette étude du sort de l'électron solvaté dans le 1-2 DME par quelques résultats concernant les produits stables obtenus par irradiation à la source γ de ^{60}Co.

En résumé, dans le but de mieux comprendre les mécanismes dans lesquels sont impliquées les espèces radiolytiques, nous avons étudié deux solvants en tentant de conjuguer différentes méthodes : radiolyse stationnaire et pulsée, spectrophotométrie et diverses méthodes chimiques. Les résultats expérimentaux obtenus, qui s'insèrent dans une étude beaucoup plus générale, devraient permettre de mieux saisir le rôle des divers paramètres et dans quelle mesure leur influence coïncide avec celle que prévoient les modèles théoriques.

o o
o

CHAPITRE II : PARTIE EXPERIMENTALE

A - CONDITIONS EXPERIMENTALES

L'étude de la radiolyse nécessite l'élimination au préalable d'impuretés qui sont des intercepteurs efficaces d'ions et de radicaux et qui perturbent les cinétiques des phénomènes étudiés par leur rôle catalytique. Il a donc été nécessaire de prendre à chaque stade des précautions très rigoureuses en ce qui concerne les méthodes de préparation, afin de garantir la fiabilité et la reproductibilité de nos résultats.

1 - TRAITEMENT DES PAROIS

Les impuretés peuvent se trouver dans la solution ou sur les parois des appareils (ions adsorbés). Les parois des récipients servant à la purification des solutions et à la préparation des échantillons ont été soigneusement traitées :

- Avant chaque expérience les cellules sont rincées à l'eau permutée puis remplies d'eau tridistillée et irradiées à la source de ^{60}Co afin de laisser désorber les ions. Elles sont ensuite séchées par chauffage sous vide.

- Les tubes d'irradiation en Pyrex sont d'abord lavés au mélange sulfochromique. Puis ils sont soumis à de nombreux rinçages et à une désorption au contact de l'eau distillée pendant une nuit et enfin mis sous vide. Ils sont ensuite séchés et chauffés au four (500°C) pendant plusieurs jours.

2 - PURIFICATION DES SOLUTIONS

2-1 - PURIFICATION DE L'AMMONIAC

Le gaz ammoniac, (pureté garantie = 99,96 %), est livré en bouteille d'acier raccordée par un joint sphérique verre métal à l'installation

à vide dont la pression résiduelle, de l'ordre de 10^{-5} mm Hg est obtenue par une pompe primaire à palettes couplée à une pompe à diffusion de mercure. La dernière purification, qui a pour but de débarrasser NH_3 des dernières traces d'eau et d'oxygène, se fait par passage sur sodium. Ce métal est obtenu sous forme de miroir par thermolyse sous vide de l'azoture de sodium NaN_3 :

$$NaN_3 \longrightarrow Na + \frac{3}{2} N_2 \qquad (a)$$

Cette méthode de préparation /26/ évite d'introduire des impuretés (tels les oxydes) contenues dans le métal commercial et difficiles à extraire. Le gaz, dont la pression est contrôlée par un manomètre à mercure, est condensé dans un réservoir maintenu entre -60°C et -70°C. Après dissolution du sodium, la solution est gardée plusieurs jours au contact du métal afin que la réaction globale :

$$\bar{e}_{am} + NH_3 \longrightarrow NH_2^- + \frac{1}{2} H_2 \qquad (b)$$

qui est lente, puisse se produire, le rôle de l'amidure NH_2^- et des électrons ammoniés en excès étant de réagir avec les impuretés, O_2 et surtout H_2O en donnant de l'hydrogène et de la soude. Les gaz non condensables (H_2 de la réaction (b)) sont purgés et l'ammoniac est distillé et stocké dans un ballon jusqu'à la dernière opération de condensation.

2-2 - PURIFICATION DE L'ETHER

Le 1-2 diméthoxyéthane ($CH_3 - O - CH_2-CH_2-O- CH_3$) est un produit de pureté garantie 99 %. La purification a pour but d'éliminer les traces d'eau, d'aldéhydes ou d'alcools et se fait par distillation à reflux. L'appareillage a été purgé au préalable par un courant de gaz inerte (N_2) afin d'éviter la présence de l'oxygène particulièrement réactif avec ces solutions. L'éther dissolvant la graisse, nous avons utilisé des robinets en téflon. Un excès de métal (Na) est introduit dans un ballon afin d'éliminer l'excès d'eau et le solvant est chauffé à reflux pendant plusieurs jours. Le sodium

est insoluble dans l'éther mais passe en solution en présence de potassium (solubilité K = 4.7 10^{-4}M à -50°C) que nous avons ajouté sous forme de capsules. Une addition d'anthracène, selon la méthode employée par certains auteurs /27/ , permet de révéler la couleur bleue de l'ion anthracène :

$$\bar{e}_{solv} + A \longrightarrow A^-_{solv} \qquad (c)$$

Cette réaction est caractéristique de la présence des électrons solvatés dont la couleur elle-même n'apparaît pas car les métaux sont trop peu solubles. Réciproquement, tant que les électrons solvatés sont en présence d'impuretés ils réagissent avec elles et la couleur de A^-_{solv} n'est pas visible. Notons que malgré toutes ces précautions, ces distillations sont difficiles à réussir et doivent être parfois répétées plusieurs fois avant d'obtenir la couleur de l'ion anthracène A^- . Le solvant est ensuite distillé et recueilli dans un ballon préalablement rincé par la tête de distillat, puis introduit en boîte à gants sous atmosphère inerte dans la cellule d'irradiation. Enfin la cellule est branchée sur la ligne à vide et le solvant est dégazé par plusieurs cycles de pompages sur la phase solide.

3 - PREPARATION DES ECHANTILLONS

3-1 - SOLUTIONS DE METAUX ALCALINS DANS L'AMMONIAC:

Etant donné les quantités importantes de métal nécessaire, nous avons employé le potassium préparé à partir du métal commercial et distillé plusieurs fois avant d'être utilisé. Le montage représenté sur la figureII.1comprend des compartiments en pyrex dans lesquels le potassium est distillé, et une partie en silice pour la cellule elle-même.

Nous procédons comme suit :

Une capsule en pyrex scellé sous vide contenant le potassium est ouverte aux deux extrémités et rapidement introduite sous un courant d'argon dans la partie a où la pression est ensuite aussitôt

abaissée à 10^{-5} mm Hg. Le métal est distillé dans les différents compartiments, en détachant au fur et à mesure par scellement le compartiment devenu inutile, puis il est finalement distillé dans la partie réservoir de la cellule où l'ammoniac préalablement purifié est condensé. La cellule est scellée sous vide et la solution gardée dans l'azote liquide (-196°C) afin d'éviter sa décomposition jusqu'au moment des mesures où elle est progressivement réchauffée jusqu'à - 45°C puis +20°C.

La concentration de la solution est déterminée par pesée différentielle de la quantité de métal introduite à l'aide de la capsule dans un volume connu d'ammoniac. Pour les solutions diluées, pour lesquelles la pesée du métal serait trop imprécise, on dose, après décomposition complète de la solution en amidure et hydrogène, la quantité d'hydrogène au moyen d'une jauge de Mc Leod et par passage sur un chromatographe en phase gazeuse.

3-2 - PREPARATION DE L'ALCOOLATE DE POTASSIUM : (fig.II.2)

En ce qui concerne l'étude en milieu basique, la préparation doit avoir lieu dans des cellules faites en quartz, décrites dans la partie A 4-1, avec des appendices latéraux permettant la préparation "in situ" de l'alcoolate à partir de la réaction entre l'alcool et le potassium.

L'éthanol (produit MERCK, de pureté garantie = 99.7 %) a été purifié par distillation sur potassium afin d'éliminer les dernières traces d'eau, les aldéhydes, puis a été conservé dans des ballons sous vide à l'abri de la lumière. L'alcool est dégazé plusieurs fois et condensé en excès sur le potassium préparé et introduit comme décrit en A 3-1. La réaction entre l'alcool et la surface du métal est lente. Elle s'écrit globalement :

$$CH_3-CH_2-OH + K \longrightarrow CH_3-CH_2-O^-K^+ + \frac{1}{2} H_2 \qquad (d)$$

La solution d'éthanolate de potassium dans l'alcool est ensuite évaporée sous vide pendant plusieurs heures en chauffant jusqu'à ce que l'alcoolate soit bien sec.

On procède de deux façons pour l'addition du solvant :

- Dans le cas de l'ammoniac, la cellule de radiolyse pulsée est raccordée à l'installation à vide, située près de l'accélérateur.

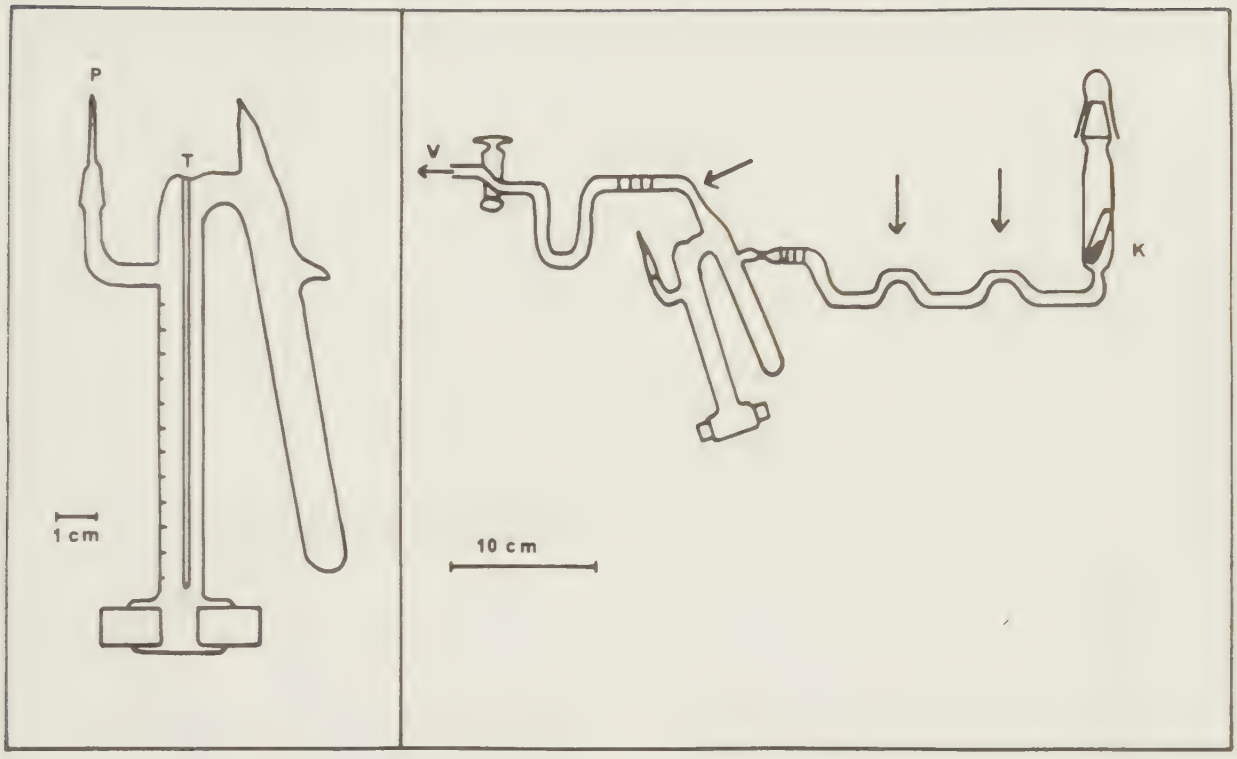


FIGURE II.1

- à droite : Montage utilisé pour la préparation des solutions de potassium dans l'ammoniac
  Les flèches indiquent les points de scellements successifs

- à gauche : Cellule spectrophotométrique
  - A : Tube annexe
  - P : Pointe prévue pour l'extraction des gaz
  - S : Fenêtres épaisses en quartz suprasil
  - T : Emplacement du thermocouple.

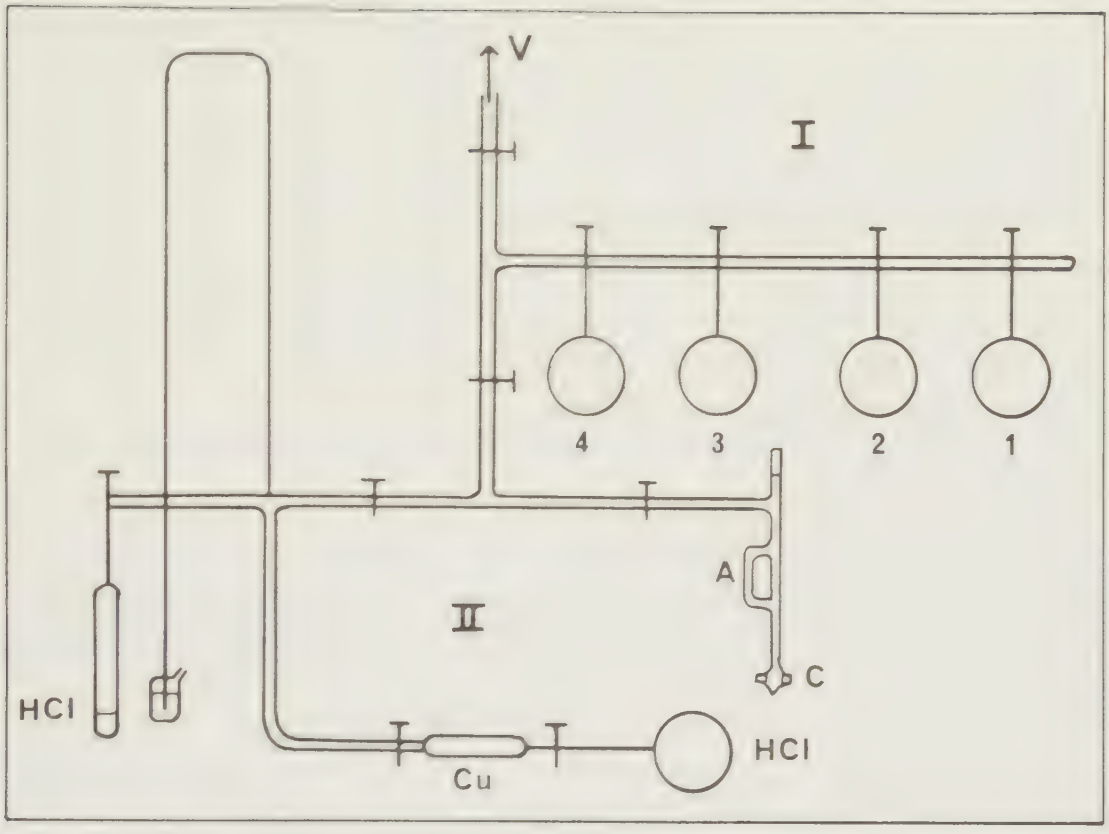


FIGURE II.2 - SCHEMA DE L'INSTALLATION POUR LA PREPARATION DE L'ALCOOLATE ET L'ADDITION DE HCl DANS LE 1-2 DME

I - Préparation de l'alcoolate

1. Alcool
2. Miroir de potassium (élimination H_2O)
3. Phényl hydrazone (élimination des aldéhydes)
4. Stockage sous vide de l'alcool purifié
A. Tube annexe contenant le miroir de potassium

II- Addition de HCl

A l'origine, ce montage nécessitait l'emploi d'un manomètre à mercure comme soupape. Actuellement le gaz, préalablement purifié, et contenu dans la réserve de deux ballons (V = 6l) remplis sous la pression atmosphérique, est détendu puis condensé dans un réservoir gradué contenant un miroir de sodium, ce qui permet de contrôler la pureté de l'ammoniac juste avant l'introduction dans la cellule. Cette dernière est remplie d'ammoniac liquide par abaissement de la température et condensation (-50°C) au moyen d'une circulation d'azote gazeux froid. Celui-ci est produit par une résistance plongeant dans un dewar d'azote liquide et la régulation est assurée par un pont de mesure.
Un courant de gaz sec empêche le givrage des fenêtres optiques (Fig.II.2)

- Dans le cas du DME, celui-ci est introduit sous atmosphère inerte dans la cellule munie d'un robinet en téflon et dégazé plusieurs fois.

- Dans les deux cas, la partie réservoir renfermant l'alcoolate est rincée abondamment par le solvant. Ce dernier est plus soluble dans l'ammoniac (sol = $10 g l^{-1}$) que dans le DME.

3-3 - ADDITION D'ACIDE :

Pour étudier la réaction de l'électron solvaté avec le cation $DMEH^+$, il faut d'abord le préparer en ajoutant un acide au DME car ce cation n'existe pas dans le commerce. Nous avons donc ajouté les ions acides H^+ sous la forme du gaz acide chlorhydrique. Nous avons vérifié que le gaz était complètement dissous dans l'éther.

Le montage est schématisé sur la figure II.2Quelques millilitres d'acide 1N sont introduits dans le piège 1 et dégazés plusieurs fois en phase solide. L'acide est sublimé et une partie est condensée dans le ballon stock (B) après passage sur des copeaux de cuivre pour éliminer le chlore.
Connaissant la quantité de HCl que l'on veut ajouter au DME, on détend d'abord l'acide sous forme de vapeur à partir de (B) dans un ballon dans des conditions de pression et de volume connus. On prend ensuite une partie aliquote de cette vapeur et on la fait dissoudre dans le solvant

contenu dans la cellule d'irradiation.

$$DME + HCl \longrightarrow DMEH^+ + Cl^- \qquad (e)$$

3-3 - SOLUTIONS METALLIQUES DANS L'ETHER : (fig.II.3)

La préparation de ces solutions a initialement échoué car, comme nous l'avons expliqué au paragraphe A 2-2 elles sont métastables et leur décomposition peut être facilement catalysée par des micro-traces d'impuretés, vraisemblablement des traces d'air entrées au niveau de rodages car dans le premier montage les joints employés étaient attaqués par le D.M.E. Dans la suite nous n'avons employé que des robinets en téflon et pas de rodages.

La méthode que nous avons employée par la suite était celle-ci : l'éther distillé (§ A 2-2) a été introduit sous atmosphère inerte dans le ballon (A) du montage fig.II.3 et dégazé. Un mélange d'azoture de sodium NaN_3 et de potassium KN_3 a été introduit dans les parties (B) et (C) , dégazé, puis chauffé sous vide jusqu'à la décomposition conduisant à la formation de l'alliage des deux métaux.

La distillation du solvant sur le premier alliage en (B) provoque l'apparition immédiate d'une coloration bleue intense due à la présence d'électrons solvatés et de cations stables, la coloration persistant pendant plusieurs jours à basse température (-35°C). Après passage sur le deuxième alliage , le liquide est distillé dans la cellule de quartz (l=1cm) prévue pour l'enregistrement spectrophotométrique.

4 - LES CELLULES

4-1 - LES CELLULES SPECTROPHOTOMETRIQUES / 14 /

Les cellules sont constituées entièrement en silice. Elles supportent des pressions allant jusqu'à 20 atmosphères, permettant ainsi d'étudier les solutions dans l'ammoniac liquide à température ambiante en présence d'une tension de vapeur de 10 atmosphères à 20°C. Elles sont représentées sur la figure II. 1.

La partie A sert pour la préparation de la solution ou le stockage d'un soluté tandis que la partie B, constituée de fenêtres épaisses

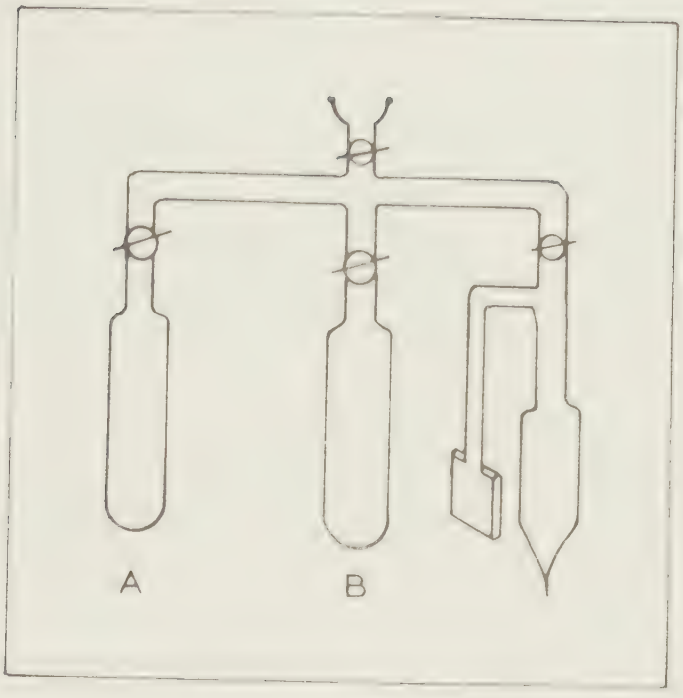


Fig.II-3 : Préparation des solutions métalliques dans le 1-2 DME

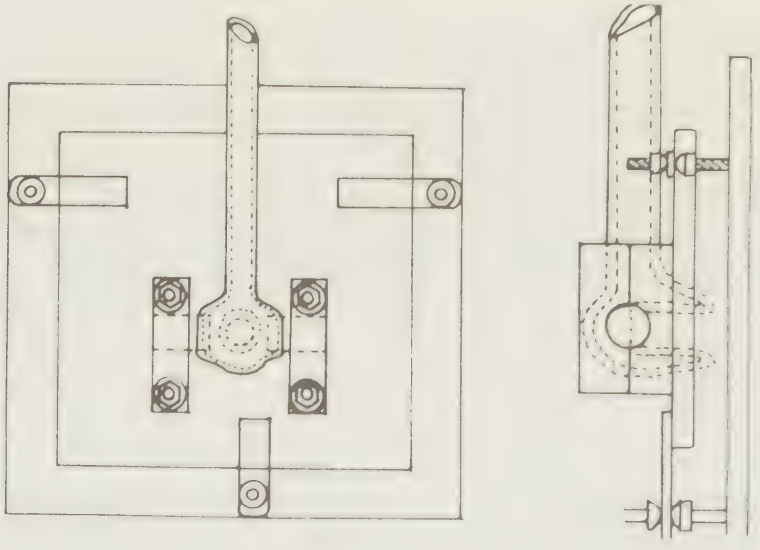


Fig.II-6 : Positionnement des cellules (vue de face et de profil)

en quartz suprasil scellées à une distance donnée l'une de l'autre à l'intérieur de tubes en silice, est réservée aux mesures optiques. Le parcours optique varie de 0,01 à 10 mm. L'utilisation de très faibles parcours optiques présente l'intérêt de faire décroître considérablement la grande bande d'absorption du solvant et donc de pouvoir effectuer des mesures plus loin dans l'ultraviolet (jusqu'à 230 nm).

On procède aux mesures par rapport à une cellule de référence de parcours optique très peu différent, remplie du solvant pur. Pour les mesures à basse température, un thermocouple placé à l'intérieur des cellules permettait de connaître avec précision la température et de vérifier qu'elle était la même dans les deux cellules. En effet il était nécessaire d'attendre que l'équilibre thermique soit atteint avant d'enregistrer un spectre, sinon le déplacement de la bande d'absorption du solvant avec la température entraînait une pseudo-absorption à l'intérieur du domaine étudié.

4-2 - LES CELLULES D'IRRADIATION PULSEE

Jusqu'alors les cellules étaient en acier inoxydable, mais la présence d'impuretés, cations métalliques essentiellement, rendaient les résultats très irreproductibles. Nous disposons actuellement de cellules entièrement en quartz, de conception et de construction dues à E. Saïto (CEA Saclay) /28/ (figII.4) dont la particularité est de posséder une fenêtre d'entrée des électrons d'épaisseur 200 microns qui laisse passer une fraction importante du faisceau d'électrons. Cette cellule peut être utilisée aussi bien en absorption qu'en émission car les deux fenêtres parallèles en quartz suprasil permettent le passage du faisceau de la lampe d'analyse perpendiculairement au faisceau d'électrons. Le parcours optique de la cellule est de l = 1 cm.

La cellule supporte d'être dégazée sous vide malgré la mince fenêtre d'entrée des électrons. Par contre il est exclu de la soumettre à des pressions supérieures à une atmosphère, ce qui limite l'étude de l'ammoniac liquide en radiolyse pulsée aux températures inférieures à - 33°C. Avant chaque expérience, la cellule est

soigneusement nettoyée (§ A-1).

4-3 - LES CELLULES D'IRRADIATION

Dans le cas de l'ammoniac liquide, les cellules sont des tubes en pyrex d'épaisseur suffisante (1 mm) pour qu'après scellement elles supportent la pression de vapeur saturante de l'ammoniac. Les tubes sont remplis de quelques millilitres de solvant par condensation à -78°C puis gelés à l'azote liquide. Les gaz non condensables sont purgés et le tube est scellé et pesé afin de connaître la quantité d'ammoniac introduite.

Dans le cas du 1-2 DME nous avons dû faire souder des robinets en téflon dans la partie supérieure du tube et avons procédé de la même façon : le solvant était introduit dans le tube sous atmosphère inerte et dégazé plusieurs fois avant scellement.

B - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

1 - LA RADIOLYSE STATIONNAIRE

Rappelons que les méthodes de radiolyse stationnaire consistent essentiellement à irradier un milieu, à analyser les produits stables formés et en faisant varier certains facteurs (dose, température, pH, concentration d'un additif ....), de déduire, à partir de leur influence sur les résultats, les mécanismes des réactions ayant conduit à ces produits stables. Compte tenu de la stabilité des produits étudiés, il suffit que la dose soit assez grande pour que les produits soient détectables par l'analyse chimique.

Par contre, il est important que la dose reçue soit homogène dans tout l'échantillon puisqu'il est analysé globalement et qu'elle soit déterminée avec précision. C'est pourquoi dans le cas d'études basées sur les produits stables, nous avons utilisé une source γ de ^{60}Co dont le débit de dose est très bien défini. Il est beaucoup plus faible que celui d'une impulsion de l'accélérateur mais en présence d'un soluté réactif avec les espèces instables les résultats sont indépendants de ce paramètre.

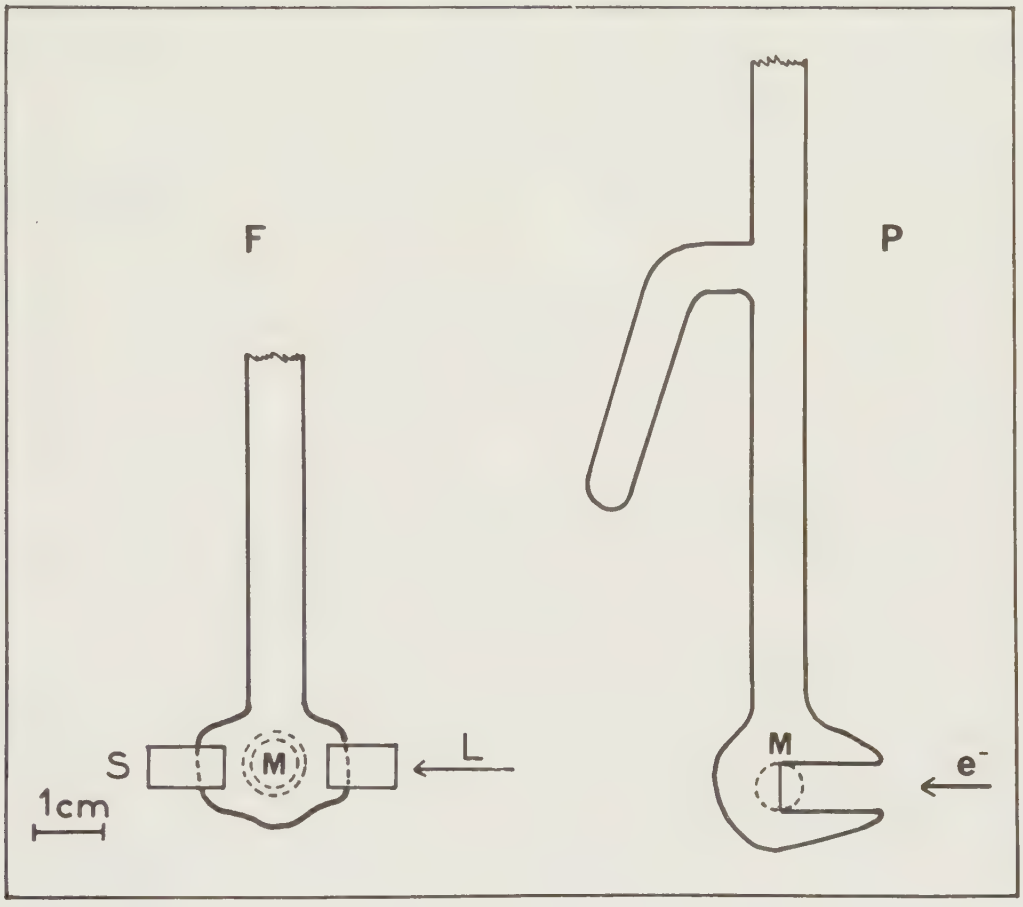


FIGURE II.4 - SCHEMA DE LA CELLULE D'IRRADIATION DE RADIOLYSE PULSEE

F : Vue de face

L : Direction de la lumière d'analyse

M : Membrane de 200 µ d'épaisseur et de diamètre 10 mm

S : Fenêtres cylindriques en quartz suprasil

P : Vue de profil

e : Direction du faisceau d'électrons de 600 keV

1-1 - IRRADIATION ET DOSIMETRIE

Les cellules d'irradiation à parois épaisses sont irradiées à température donnée (-50°C ; + 20°C) aux rayons γ d'une source de ^{60}Co de 3000 curies et les débits de dose utilisés, mesurés au moyen du dosimètre chimique de Fricke, étaient de : 10^{20} eV ml^{-1} h^{-1} dans le cas de l'eau.

La dose reçue dans un autre solvant (S) est calculée en tenant compte de la densité électronique relative par rapport à l'eau et s'exprime par la relation :

$$\frac{\text{Dose (S)}}{\text{Dose } (H_2O)} = \frac{Z_S}{Z_{H_2O}} \times \frac{M_{H_2O}}{M_S} \times \frac{\rho_S}{\rho_{H_2O}}$$

où Z est le nombre d'électrons/molécule
M la masse moléculaire
ρ la densité du solvant

Dans ce cas on calcule qu'à volume égal et à 20°C l'ammoniac absorbe 63% et le 1-2 DME 87% de la dose absorbée par l'eau.

Lorsqu'on irradie le solvant en présence d'un capteur sa concentration est toujours assez faible pour que la fraction de l'énergie du rayonnement qu'il absorbe soit négligeable.

1-2 - METHODES D'ANALYSE DES PRODUITS STABLES

Après ouverture du tube gelé sous vide, le volume total des gaz est d'abord mesuré à la jauge Mc Leod, puis recueilli dans un échantillon à 2 boucles avant d'être analysé par chromatographie en phase gazeuse. Le volume d'azote est mesuré sur un chromatographe avec de l'hélium comme gaz porteur permettant une détection plus sensible ; le volume d'hydrogène est mesuré sur un deuxième chromatographe avec de l'argon comme gaz porteur. Quelques mesures d'échantillons de gaz ont été effectuées sur un chromatographe Hewlett-Packard avec une détection à ionisation de flamme.

L'hydrazine est dosée par spectrophotométrie en phase aqueuse après récupération de l'échantillon : elle réagit avec un composé : la paradiamino-benzaldéhyde pour former une hydrazone de couleur jaune intense (maximum d'absorption : 458 nm) dont le dosage est très sensible : ($\varepsilon = 6.10^4$ 1 $mol^{-1} cm^{-1}$).

2 - LA RADIOLYSE PULSEE

La technique de radiolyse pulsée consiste à irradier un milieu avec une impulsion de durée très brève, de quelques microsecondes pour les installations les plus anciennes à quelques picosecondes dans certaines installations actuelles. Les débits de dose sont alors beaucoup plus élevés ($\sim 10^{26}$ eV $ml^{-1} s^{-1}$) que pour les sources γ . Ceci permet, d'une part la formation d'espèces transitoires en concentrations suffisamment grandes pour qu'on les détecte, d'autre part, grâce à des systèmes de détection possédant des temps de réponse de plus en plus brefs, l'observation d'espèces de très courte durée de vie dès la fin de l'impulsion.

La radiolyse pulsée est une technique appropriée à l'étude des espèces transitoires de la radiolyse très tôt après l'absorption du rayonnement et par conséquent permet de progresser dans la connaissance des mécanismes primaires.

Ce travail a été effectué au moyen d'un accélérateur d'électrons du modèle Fébétron 706 construit par la Field Emission Corporation et dont la durée d'impulsion est de 3×10^{-9} s.

Notre intention n'est pas de décrire en détail l'appareil dont nous disposions /voir référence 29 /, mais plûtot d'exposer le principe du montage expérimental et les quelques améliorations apportées récemment par P. Cordier et J. Delaire dont nous avons bénéficié pour ce travail.

2-1 - CARACTERISTIQUES DE L'APPAREIL

Rappelons toutefois que les caractéristiques de l'accélérateur sont les suivantes :

- La durée de l'impulsion à mi-hauteur est de 3 ns ;
L'impulsion est de forme triangulaire.
- L'intensité crête du courant est de 7000 A
- L'énergie maximum des électrons à la sortie de l'accélérateur est de 500 keV.
- Le nombre d'électrons à la sortie de l'accélérateur est de 10^{14} électrons par impulsion.

Mais l'appareil n'est pas utilisé à dose maximum (10^{28} eV $ml^{-1}s^{-1}$), ceci pour que les volumes irradiés ne se recouvrent pas et que les résultats obtenus puissent être comparables à ceux de la littérature. Pour cela le faisceau lumineux après passage à travers un diaphragme, est diffusé à travers une série d'écrans afin de diminuer la dose, réduite ici au centième de sa valeur. De plus, les ondes de choc qui se produisent à pleine dose se trouvent amorties lorsque la dose utilisée n'est ici que de 10^{26} eV $ml^{-1}s^{-1}$.

2-2 - SYSTEME DE DETECTION : (Fig.II.5)

La méthode de détection qui est la plus fréquemment utilisée en radiolyse pulsée car elle a un temps de réponse des plus courts, est celle de l'enregistrement photoélectrique. Elle consiste à suivre l'évolution de l'émission ou de l'absorption optique d'une espèce donnée à une longueur d'onde donnée en fonction du temps . Dans notre étude d'absorption, la lumière d'analyse est celle d'une lampe Xénon (type Verre et Quartz x 85) qui délivre un éclair de 400 Joules de lumière blanche et dont la durée est de 1 ms. Cette lumière traverse les deux fenêtres de la cellule, perpendiculairement au faisceau d'électrons, et, après localisation à travers une lentille, est renvoyée sur deux miroirs aluminisés de grande surface permettant de recueillir une grande fraction de la lumière sur la fente d'entrée du monochromateur (type JOBIN YVON). A la sortie du monochromateur, le signal lumineux est transformé grâce à un photomultiplicateur (RADIOTECHNIQUE de la Série 56 AVP, UVP ou CVP) en impulsion électrique qui est transmise au moyen d'un câble coaxial blindé de 50 ohm à l'amplificateur vertical de l'oscilloscope (TEXTRONIX type 7704).

L'oscillogramme représentant la variation de l'intensité lumineuse en fonction du temps est photographié et les photographies (Films POLAROID 3000 ASA ou 10000 ASA) agrandies sont les documents à partir desquels toutes nos mesures sont relevées.
Actuellement le système de détection dont nous disposons permet d'explorer le domaine des longueurs d'onde de 240 nm à 1050 nm.

2-3 - AMELIORATIONS APPORTEES

Les irreproductibilités dans les mesures proviennent surtout:

1°- Des fluctuations de l'impulsion de l'accélérateur,

2°- Des variations du passage du faisceau d'analyse par rapport à la zone irradiée.

2-3-1 - Système de Double détection :

Nous avons donc entrepris l'installation d'un système de double détection qui permet de prendre comme référence une densité optique à une certaine longueur d'onde, mesurée dans les mêmes conditions exactement.

Le signal lumineux issu de la cellule est divisé en deux grâce à un miroir semi-réfléchissant. Le système destiné à enregistrer le signal de référence est composé d'un monochromateur de type BAUSCH et LOMB et d'un photomultiplicateur (HAMAMATSU R 406) muni d'un cable coaxial blindé relié à l'amplificateur vertical d'un deuxième oscilloscope (TEKTRONIX 7904). Le balayage horizontal des deux oscilloscopes est synchronisé. Dans les études que nous avons effectuées, toutes les absorptions relevées en fin d'impulsion à chaque longueur d'onde ont été normalisées par rapport à l'absorption de référence.
L'écart extrême, qui était autrefois de $\pm$ 20 %, est maintenant ramené à $\pm$ 5 %, même après démontage et remontage complet du système.

2-3-2 - Position des Cellules :

Lorsque nous avons à étudier une série de solutions, il est nécessaire d'assurer la reproductibilité des mesures et pour cela de retrouver la position exacte de la cellule dans l'expérience précédente alors que pour la préparation nous devons déplacer la cellule.

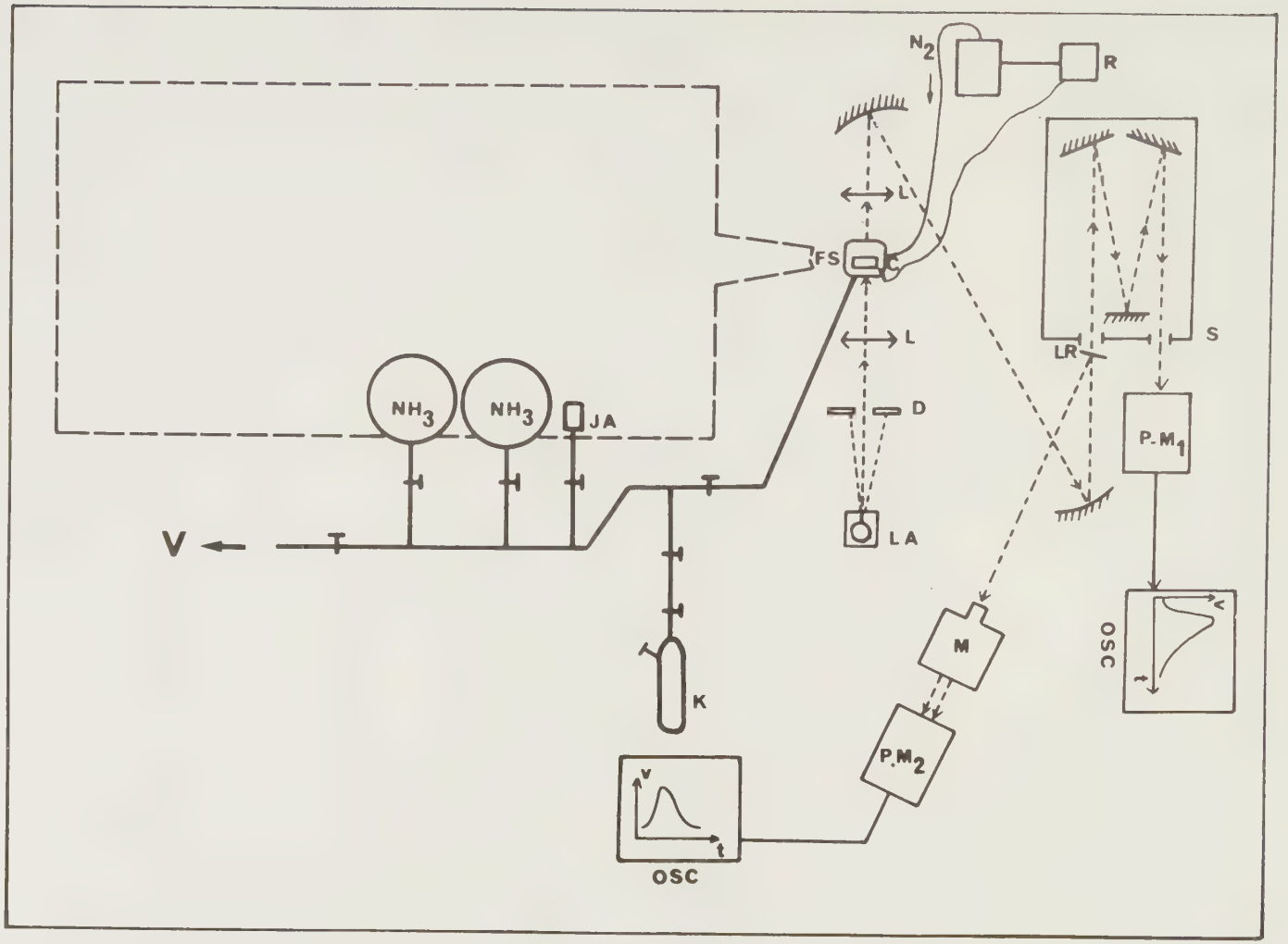


FIGURE II.5 - SCHEMA DE L'INSTALLATION DE RADIOLYSE PULSEE (Fébétron706 ; 3 ns) - LA : Lampe d'analyse D : Diaphragme - L : Lentille - FS : Fenêtre de sortie des électrons - C : Cellule d'irradiation - S : Spectrographe (Jobin-Yvon) - PM : Photomultiplicateur - OSC : Oscilloscope (Tektronix 7904) - L_R : Lame semi-réfléchissante - M : Monochromateur - JA : Jauge vide - K : Miroir de potassium - N_2 : Circulation azote froid - R : Régulation de la circulation N_2 commandée par l'enregistrement température

De plus la zone irradiée doit être homogène dans tout le volume. La cellule est fixée d'une manière précise grâce à des gorges (Fig II.6) sur un support démontable placé à la sortie du faisceau du Fébétron. Pour régler la position du plan de la fenêtre d'entrée des électrons tangentiellement au faisceau d'analyse, on utilise un laser d'alignement placé de façon identique à la lampe d'analyse de manière à étudier la mince zone d'irradiation homogène. La cellule est étroitement enveloppée de feuilles d'aluminium pour améliorer l'écoulement des charges et diminuer le bruit radioélectrique.

2-4 - DOSIMETRIE

Nous devons connaître avec exactitude la quantité d'énergie déposée lors de la traversée du faisceau d'électrons dans le milieu absorbant. D'autre part il est important que la dose soit homogène dans le domaine analysé. Etant donné la décroissance rapide de la dose en s'éloignant de la fenêtre d'entrée, il faut se limiter pour les études que nous envisageons sur les cinétiques à la zone correspondant à une couche de liquide d'environ 0,5 mm où la dose reste homogène pour les milieux étudiés comme cela a été vérifié par J. Delaire /29/.

La dose a été déterminée par la mesure de l'absorption à 440 nm en fin d'impulsion de l'électron hydraté dans de l'eau désaérée. On connaît en effet le rendement $G_{e^-_{aq}}$ (3ns) et le coefficient d'extinction de l'électron hydraté à 440 nm /30/.
Pour les solvants étudiés la dose est calculée par référence à l'eau comme expliqué au § B-1-1.

3 - SPECTROPHOTOMETRIE

Les spectres d'absorption ont été enregistrés sur des spectrophotomètres à double faisceau, tantôt de type Bechman DK 1A, tantôt de type Beckman ACTA IV M. Ils permettent de travailler dans le domaine de longueur d'onde 200 nm jusqu'à 2000 nm, les densités optiques allant respectivement jusqu'à 2 et 3.

A basse température, le compartiment des cuves de l'appareil était refroidi par une circulation d'azote froid. Les cuves étaient balayées par un courant d'azote sec pour empêcher le givrage des fenêtres optiques et l'absorption par l'oxygène de l'atmosphère.

CHAPITRE III : L'AMMONIAC

L'objet de la première partie de ce travail consiste à analyser les produits stables provenant de la décomposition radiolytique de NH_3 en absence ou en présence de capteurs. La radiolyse stationnaire permet seulement de faire des hypothèses sur les mécanismes de réactions des espèces transitoires proposées comme précurseurs des produits stables. Elle offre par contre l'avantage de s'appliquer à l'ensemble des réactions puisque les méthodes d'analyse des produits stables sont très variées. De plus, si les mécanismes sont corrects, elle permet de fournir les valeurs absolues des rendements des précurseurs.

Par contre la méthode par irradiation pulsée, couplée à une détection rapide, permet d'observer directement les espèces et leurs réactions, mais les grandeurs mesurées dans le cas d'une détection optique sont proportionnelles au produit $G.\varepsilon$ où G est le rendement de l'espèce et ε son coefficient d'extinction. Il est donc nécessaire pour l'étalonnage de connaître le coefficient d'extinction ε de l'espèce dans les conditions précises de l'expérience. En nous basant sur les rendements déduits des résultats de la radiolyse stationnaire, nous avons étudié les espèces transitoires produites par une impulsion et leur évolution cinétique en présence de capteurs divers. Ceci fera l'objet de la troisième partie.

La deuxième partie concerne les propriétés d'absorption optique de $\bar{e}_{am}$ que nous avons étudiées dans une solution de métal alcalin et qui étaient indispensables pour déconvoluer le spectre transitoire obtenu en radiolyse pulsée et analyser les mécanismes réactionnels des différentes espèces.

A - RESULTATS

1 - RADIOLYSE STATIONNAIRE DU SOLVANT PUR ET EN PRESENCE DE SOLUTES

1-1 - RADIOLYSE STATIONNAIRE DU SOLVANT PUR A 20°C ET A -50°C

1-1-1 - Espèces primaires de la radiolyse de NH_3

Le mécanisme de l'ionisation ou de l'excitation de la molécule NH_3 et les réactions conduisant aux radicaux, ions ou espèces instables ont été principalement étudiés en phase gazeuse/31-34/ Les schémas représentant les effets primaires proposés ici pour la radiolyse en phase liquide ont été inspirés de ces travaux, avec néanmoins certaines réserves que commandent de telles extrapolations. Nous avons résumé dans le tableau (III.1) le détail du mécanisme supposé se dérouler lors de l'irradiation du milieu. On admet généralement qu'au moment où l'électron devient solvaté les espèces sont les suivantes :

$$NH_3 \rightsquigarrow NH_4^+,\ e^-_{am},\ H,\ H_2,\ NH,\ NH_2,\ N_2H_4 \qquad (0)$$

Pour des raisons de conservation de la matière et de neutralité leurs rendements* doivent satisfaire à tout moment aux égalités suivantes :

$$G_{e^-_{am}} = G_{NH_4^+}$$

$$2G_{H_2} + G_H + G_{e^-_{am}} = 2G_{N_2H_4} + G_{NH_2} + 2G_{NH}$$

Parmi les espèces instables seul l'électron ammonié a pu être mis en évidence grâce à son spectre d'absorption en radiolyse pulsée /15/ /35/ /36/.

*Rappelons que les rendements radiolytiques sont définis comme le nombre d'espèces formées pour 100 eV d'énergie absorbée.

Les rendements primaires notés G_M correspondent aux espèces radicalaires ayant diffusé des grappes, alors que les rendements des produits stables notés G(M) sont mesurés lorsque les réactions sont achevées.

ESPECES PRIMAIRES DE LA RADIOLYSE DE NH_3

Réactions		k($\ell.mol^{-1}.s^{-1}$)	Remarques
REACTIONS PRIMAIRES			
$NH_3 \rightarrow NH_3^*$	10^{-18}		Excitation
$NH_3^* \rightarrow H + NH_2$			Dissociation rapide
$\rightarrow H_2 + NH$			(Désactivation par collisions)
$NH_3^* + NH_3 \rightarrow 2NH_3$			
$NH_3 \rightsquigarrow NH_3^+ + \bar{e}$	10^{-18}		Ionisation
$\rightsquigarrow NH_2^+ + H + \bar{e}$			
$\bar{e}(qqes\ eV) \rightarrow \bar{e}_{th}$	10^{-13}		Thermalisation de l'électron
$\bar{e} + NH_3^+ \rightarrow NH_3^*$	"		de sub-excitation
$\bar{e} + NH_4^+ \rightarrow NH_3^* + H$			Recombinaison géminée
$NH_3^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2$			
$NH_2^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2$	10^{-16} à 10^{-14}		Réactions ions-molécules
$NH_2^+ + NH_3 \rightarrow NH_4^+ + NH_2$			
$\bar{e}_{th} \rightarrow \bar{e}_{solv}$	10^{-12}		Solvatation de l'électron 10^{-13} à 10^{-12} s
REACTIONS INTRA-GRAPPES	$10^{-12} \rightarrow 1$ s		
$H + H \rightarrow H_2$ (11)		$\sim 10^8$	
$H + NH_2 \rightarrow NH_3$ (21)			
$NH_2 + NH_2 \rightarrow N_2H_4$ (22)		$\sim 2.10^9$	
$^S NH + NH_3 \rightarrow N_2H_4$ (2)			Réactions de distribution non homogène. Poursuite de la diffusion
$^T NH + NH_3 \rightarrow N_2H_4$ (2')		$\sim 10^5$	
$\bar{e}_{am} + NH_2 \rightarrow NH_2^-$ (1)			
$\bar{e}_{am} + NH_4^+ \rightarrow H + NH_3$ (0)		$\sim 10^6$	
$\bar{e}_{am} + H \rightarrow H_2 + NH_2^-$ (10)			
$NH_2^- + NH_4^+ \rightarrow 2NH_3$ (15)			

$\Longrightarrow$ HOMOGENEISATION

Après diffusion et homogénisation du milieu, les espèces radiolytiques qui sont : $NH_3 \rightsquigarrow NH_4^+$, $\bar{e}_{am}$, $^T NH$, NH_2, H, N_2H_4, H_2 (0) se recombinent pour former les produits stables.

TABLEAU III.1

L'hydrogène et l'hydrazine sont des produits stables de la radiolyse mais se forment aussi en présence de capteurs : ce sont donc des espèces primaires. L'hydrazine a un coefficient d'extinction trop faible ($\varepsilon_{247\ nm}$ = 2,5±0,5 $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ à -50°C) /37/ pour être observée par radiolyse pulsée. Les radicaux ^{T}NH dans l'état triplet, NH_2 et les atomes H ont été mis en évidence seulement dans la radiolyse pulsée du gaz NH_3 /32/ /38/ /39/ . Le radical ^{S}NH à l'état singulet a été observé par émission /40/ mais il réagit très vite avec l'ammoniac.

$$^{S}NH + NH_3 \rightarrow N_2H_4 \qquad (2)$$

C'est pourquoi sa présence dans le solvant est très brève et il se retrouve très vite sous la forme de N_2H_4.

1-1-2 - Rendements de produits stables à 20°C et à -50°C

Les résultats sur la radiolyse stationnaire du liquide présentés ci-après concernent essentiellement des mesures à basse température où les données étaient rares ou présentaient des désaccords (voir tableaux III.2 et III.3). Ils nous permettront de déterminer les rendements d'espèces qui ne seraient pas accessibles en radiolyse pulsée et inversement d'exploiter quantitativement les données d'observation directe des espèces transitoires en radiolyse pulsée. Nous avons étudié également deux capteurs à température ordinaire et comparé nos résultats avec ceux d'autres systèmes déjà étudiés. Nous présenterons nos valeurs conjointement avec le résumé des données importantes de la littérature.

Le tableau (III.2) rassemble les résultats de divers auteurs sur les rendements de produits stables à 20°C et à faible dose (< 6.10^{19} $eV.ml^{-1}$). Ces valeurs sont en bon accord et elles vérifient le bilan stoechiométrique.

$$\boxed{G(H_2) = G(N_2H_4) + 3G(N_2)} \qquad (1)$$

Mais pour des doses élevées (6.10^{19} $eV.ml^{-1}$ < dose < 200.10^{19} $eV.ml^{-1}$) une diminution du rendement en hydrogène est observée et certains auteurs

Doses (10^{19} eV.ml^{-1})	$G_o(H_2)$	$G_o(N_2)$	$G_o(N_2H_4)$	Références
< 6	0,81	0,22	0,13	/41/
< 3	0,84	0,23	0,18	/39/
< 2	0,85	0,23	0,18	/42/
< 1	0,82	0,22	0,13	/43/
< 1,5	0,80	0,20	0,18	/44/

TABLEAU III.2

Rendement des produits stables dans la radiolyse stationnaire de $NH_{3\,liq}$ pur à 20°C

Doses (10^{19} eV.ml^{-1})	(°C)	$G(H_2)$	$G(N_2)$	$G(N_2H_4)$	$G(N_3^-)$	Références
0,2 - 11,5	-55	0,58	0,2			/41/
2 - 150	-55	0,61±0,02	0,11±0,01	0,305±0,01		présent travail
3,2 - 20	-72	0,85±0,04	0,12±0,01	0,15 ±0,02	0,05±0,02	/45/
10 - 150	-70	0,64	0,12	0,18	0,025	/46/
150 - 500	-55	0,74±0,03	0,18±0,01	0,26 ±0,03	$\leq 3.10^{-3}$	présent travail

TABLEAU III.3

Rendement des produits stables dans la radiolyse stationnaire de $NH_{3\,liq}$ pur vers -50°C

/42//47/ ont trouvé que le bilan est conservé par l'apparition d'un nouveau produit, l'azoture d'ammonium (NH_4^+ , N_3^-) dont le rendement n'excèderait pas 0,05 à 20°C. Les rendements vérifient alors la relation :

$$G(H_2) = G(N_2H_4) + 3G(N_2) + 4G(NH_4^+,N_3^-) \qquad (2)$$

Ce résultat vient d'être récemment confirmé par des mesures spectrophotométriques /37/.

. A basse température, les données sur les rendements de produits stables sont beaucoup plus limitées et elles ne sont pas assez concordantes (voir tableau III.3) pour qu'on tente de proposer des mécanismes. Nous avons donc étudié les produits de la radiolyse vers -50°C à différentes doses et sur un grand nombre d'échantillons. La figure (III.1) présente les quantités en fonction de la dose et les rendements sont résumés dans le tableau (III.3) avec ceux de travaux antérieurs. Notons que la série de résultats à faible dose ($\sim 2.10^{19}$ eV.ml^{-1}) s'applique au solvant pur alors qu'à forte dose (150 à 500.10^{19} eV.ml^{-1}) lorsque N_2H_4 s'est accumulée, les rendements correspondent en fait à une solution $\sim 10^{-3}$ à 10^{-2} mol.ℓ^{-1} en N_2H_4. En particulier $G(H_2) = 0,74$ alors qu'à très faible dose $G(H_2) = 0,61 \pm 0,02$. Ceci concorde bien avec le rôle que l'on connaît à l'hydrazine de capter les atomes H en donnant H_2 :

$$N_2H_4 + H \rightarrow N_2H_3 + H_2 \qquad (3)$$

$$2N_2H_3 \rightarrow N_2 + 2NH_3 \qquad (4)$$

Des études spectrophotométriques /37/ ont montré que l'ion N_3^- ne se formait pas. D'ailleurs les rendements vérifient la relation du bilan (1). Nous reviendrons sur l'ensemble des mécanismes dans la discussion.

1-2 - RADIOLYSE STATIONNAIRE A 20°C DE NH_3 liq EN PRESENCE DE CAPTEURS

Nous avons étudié l'évolution des spectres d'absorption des solutions en fonction de la dose d'irradiation et les rendements des produits

stables (H_2, N_2, N_2H_4) en fonction de la concentration de soluté. Les capteurs choisis étaient : l'ion sulfocyanure SCN^- sous la forme du sel de potassium, capable de réagir avec les espèces oxydantes d'après les résultats dans l'eau /48/, et l'ion Cr^{3+} sous la forme du perchlorate de chrome (Cr^{3+}, $(ClO_4^-)_3$) $6H_2O$, susceptible de réagir avec les espèces réductrices (H, $\bar{e}_{am}$). L'absence d'influence de l'ion perchlorate a été démontrée par Fové /49/.

1-2-1 - Soluté réducteur KSCN

Dans un large domaine de concentrations variant de 5.10^{-5} mol.ℓ^{-1} à 10^{-2} mol.ℓ^{-1}, les valeurs des rendements diffèrent peu de celles du milieu pur, excepté pour l'hydrazine (voir tableau III.4). Les rendements sont indépendants de la dose entre 5 et 15.10^{19} eV.ml^{-1}. La figure (III.2) montre que $G(H_2)$, initialement de 0,89±0,02, décroît légèrement à concentration croissante du soluté, tendant vers la valeur de : $G(H_2)$ = 0,82±0,02. Aux erreurs expérimentales près, $G(N_2)$ ne diffère pas de sa valeur en milieu pur : $G(N_2)$ = 0,23±0,03 ($G_o(N_2)$ = 0,23) . Par contre l'hydrazine est en diminution dès les plus faibles concentrations. La valeur $G(N_2H_4)$ = 0,07±0,02 est constante de 5.10^{-5} mol.ℓ^{-1} à 10^{-2} mol.ℓ^{-1}.

D'après l'équation du bilan stoechiométrique équilibrant les réductions et les oxydations subies par le milieu, on a :

$$2G(H_2) - 2\left[G(N_2H_4) + 3G(N_2)\right] = G_{ox}$$

où G_{ox} est le rendement d'oxydation en équivalent du soluté S pour donner un produit stable S'. On trouve G_{ox} = 0,18 pour l'oxydation de l'ion SCN^- probablement d'abord en radical SCN, puis en produit stable. Mais nos expériences n'ont pas permis de mesurer la consommation de SCN^- ou l'apparition d'un produit d'oxydation.

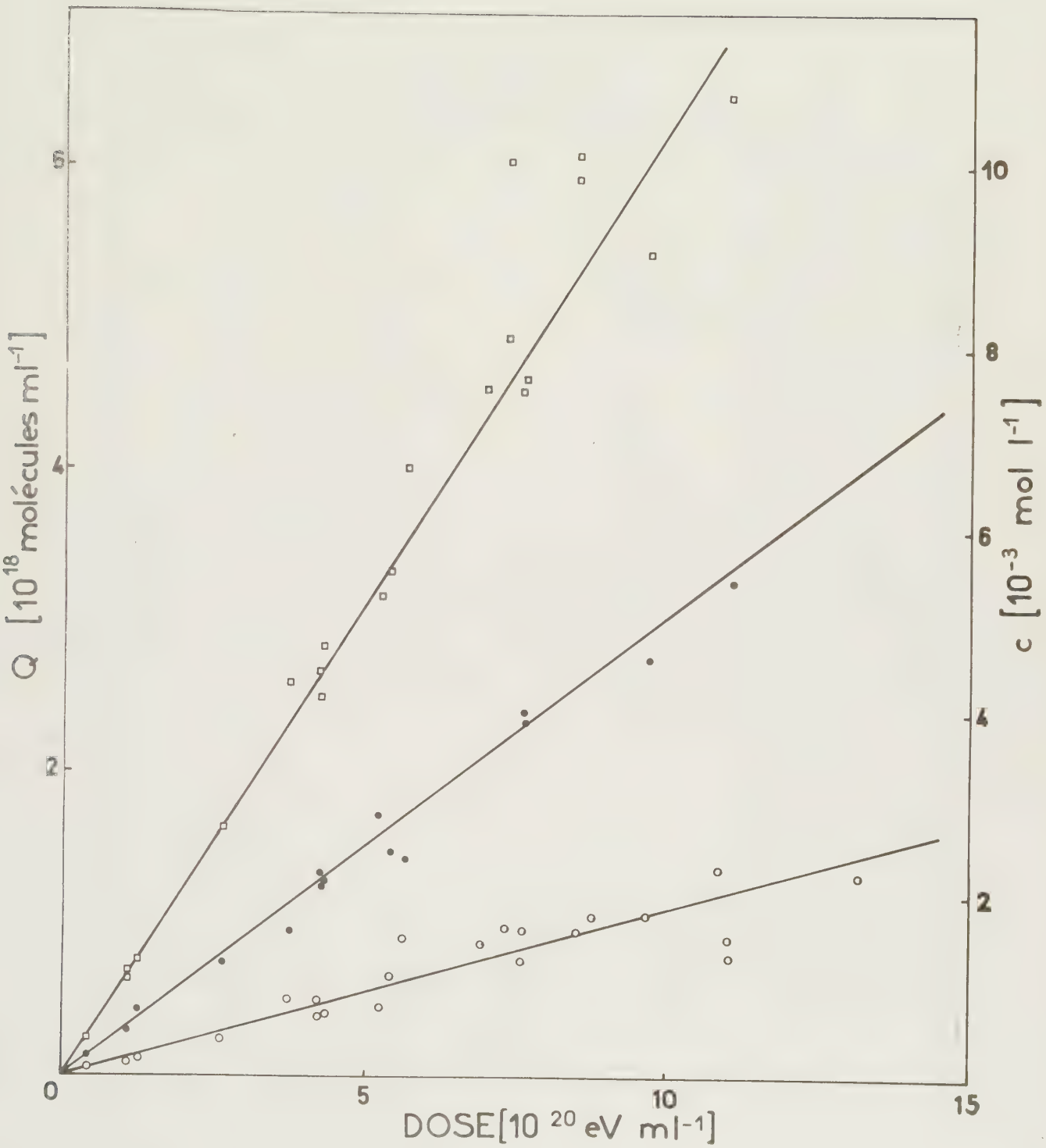


FIGURE III.1 - Quantités de produits stables formés dans la décomposition radiolytique de NH_3 liquide

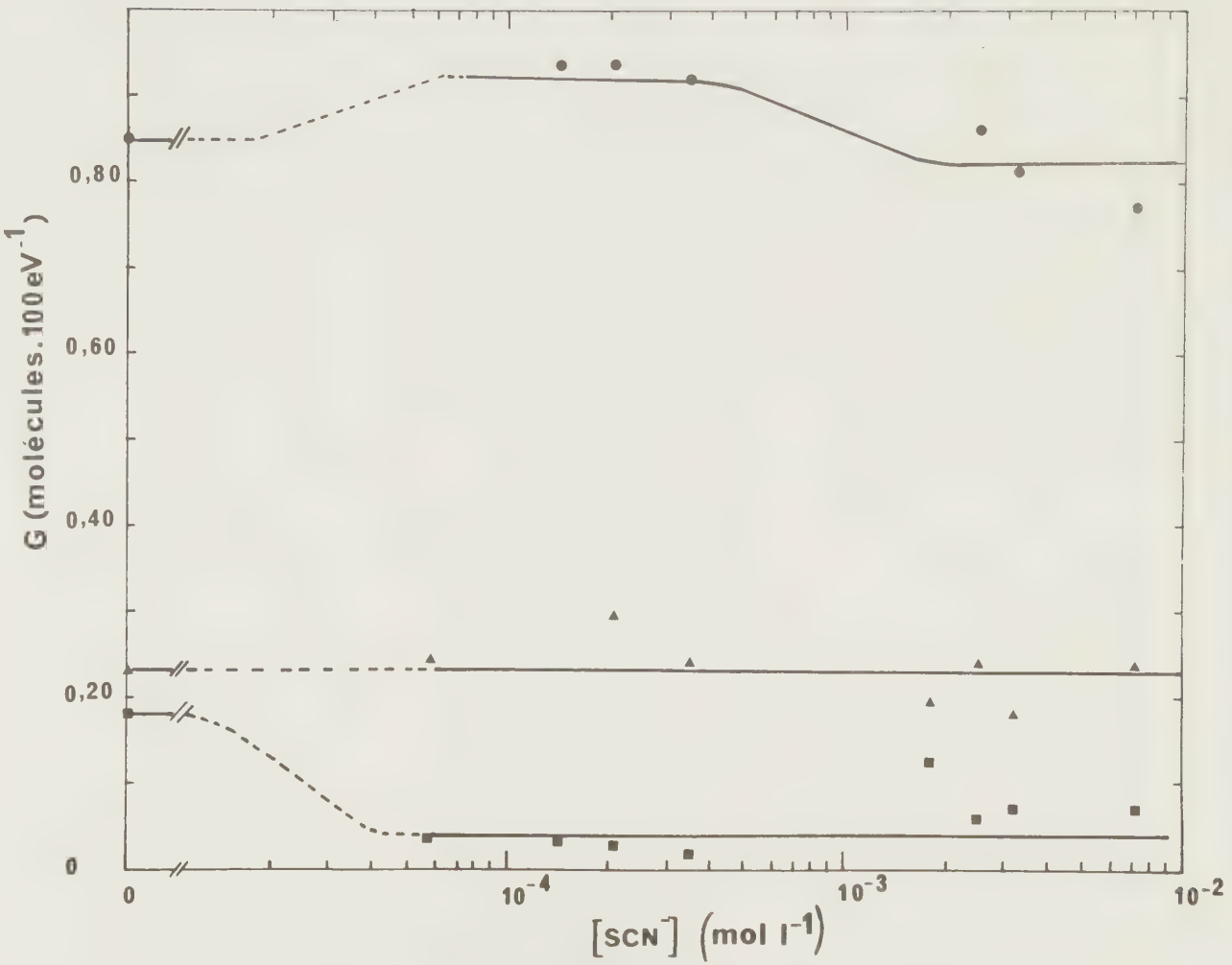


FIGURE III.2 - Rendements de produits stables dans la radiolyse stationnaire de NH_3 liq à 20°C en fonction de la concentration de soluté SCN^- ● $G(H_2)$ ▲ $G(N_2)$ ■ $G(N_2H_4)$

- Etude spectrophotométrique en fonction de la dose

Les cellules en quartz de parcours optique ℓ = 2,5 cm contenant NH_3 liquide en présence de KSCN sont irradiées à dose croissante et les spectres d'absorption sont enregistrés après chaque irradiation. Comme l'absorption du quartz due aux irradiations prolongées serait gênante, ces cellules sont décolorées entre deux mesures en congelant la solution dans une extrémité du tube et en chauffant la cellule vide. Un épaulement nouveau apparaît vers λ = 270 nm, dont l'intensité augmente avec la dose (Fig.III.3). Cette bande rejoint la bande d'absorption de la solution de SCN^-, si bien qu'on ne peut pas préciser la longueur d'onde du maximum d'absorption. Ce spectre a des analogies avec celui de l'ion N_3^-, détecté dans la radiolyse du solvant pur. Mais la bande est trop intense pour correspondre à cet ion ($\varepsilon_{247\ nm} = 1{,}38.10^3\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$), si $G_{ox} = 0{,}18$. Nous n'avons pas pu identifier le produit d'oxydation S'. Mais la valeur du rendement $G_{ox} = 0{,}18$ est bien trop faible pour correspondre au rendement total des radicaux oxydants. Il est probable que le radical SCN disparaît pour une grande part sans donner S', par exemple par recombinaison avec $\bar{e}_{am}$. Dans un tel cas où les réactions inverses de réduction coexistent avec les réactions d'oxydation, l'interprétation est souvent ambigüe.

- Etude préliminaire en radiolyse pulsée

En vue d'identifier si possible les espèces transitoires qui se forment avant que n'interviennent les réactions inverses, une irradiation par faisceau pulsé d'électrons de cette même solution a été tentée. L'ion SCN^-, connu pour ses propriétés réductrices, capterait les radicaux oxydants d'une manière analogue à ce qu'il fait dans l'eau /48/ selon les réactions :

$$NH_2 + SCN^- \rightarrow SCN + NH_2^- \qquad (5)$$

$$^TNH + SCN^- \rightarrow SCN + NH^- \qquad (6)$$

$$NH^- + NH_4^+ \rightarrow NH_2 + NH_3 \qquad (7)$$

$$SCN + SCN^- \rightarrow (SCN)_2^- \qquad (8)$$

$(SCN)_2^-$ = radical ion.

Nous avons cherché à observer en particulier l'absorption de l'ion amidure issu des deux captures (réactions (5) et (6)). On sait aussi que l'espèce SCN présente dans l'eau un maximum d'absorption à λ = 470 nm sous la forme du complexe $(SCN)_2^-$ (réaction (8)) ($\varepsilon(SCN)_2^- = 7{,}6.10^3$ $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$)/48/. Nos résultats ont montré en fait que l'absorption du radical $(SCN)_2^-$ est très faible. De plus,si les radicaux oxydants étaient captés,l'hydrazine devrait être protégée. Or son rendement obtenu par radiolyse stationnaire est faible, peut-être à cause des réactions secondaires avec $(SCN)_2^-$ et ses produits. Enfin aucune absorption attribuable à NH_2^- n'a été observée à λ = 330 nm. Ce problème est déjà apparu dans la radiolyse pulsée du milieu pur /15/ et on a suggéré que NH_2^- était aussitôt neutralisé par les cations NH_4^+ formés aussi dans la radiolyse. Nous verrons comment nos résultats de radiolyse pulsée en présence d'un autre capteur pourront trancher cette question.

I-2-2 - Soluté oxydant $(Cr^{3+}, (ClO_4^-)_3), 6H_2O$

L'irradiation à 20°C d'une solution d'un sel de chrome dans NH_3 liquide a donné - pour des concentrations de solutés comprises entre 10^{-5} $mol.\ell^{-1}$ et 10^{-2} $mol.\ell^{-1}$ - les résultats suivants (tableau III.4p.55 et Fig.III.4) :

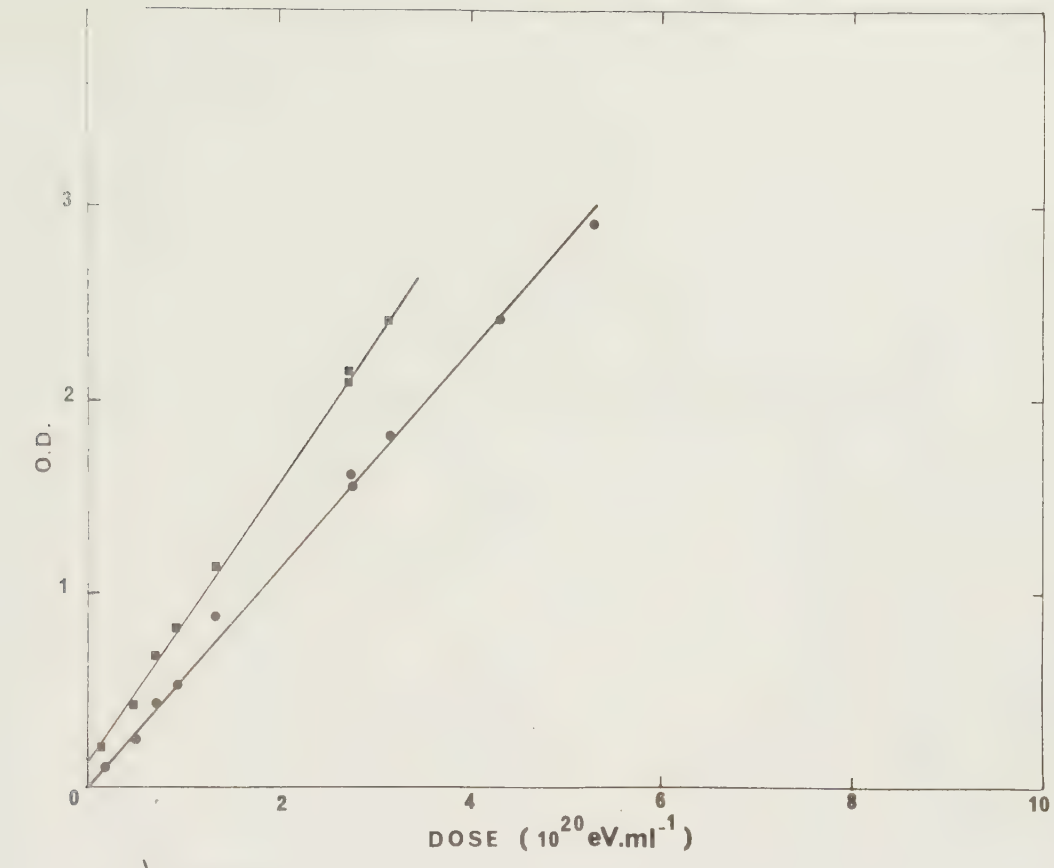
Le rendement en hydrogène est proche du rendement primaire G_{H_2} dès les plus faibles concentrations de solutés (10^{-4} $mol.\ell^{-1}$). La valeur trouvée $G(H_2) = 0{,}66 \pm 0{,}04$ est peu différente du rendement déjà trouvé /49//61/ en présence d'autres capteurs d'espèces réductrices comme Ag^+, Cu^{++}, et indiquerait une capture des atomes H au sortir des zones non homogènes avant que les réactions des atomes H avec l'hydrazine n'aient pu se produire :

$$Cr^{3+} + H \rightarrow Cr^{II}... \qquad (9)$$

$$N_2H_4 + H \rightarrow N_2H_3 + H_2 \qquad (3)$$

L'ion Cr^{3+} serait aussi rapidement réduit par $\bar{e}_{am}$ comme cela a été vu en radiolyse pulsée avec divers cations /50/ :

$$Cr^{3+} + \bar{e}_{am} \rightarrow Cr^{2+} \qquad k = 5{,}7.10^{10}\ \ell.mol^{-1}.s^{-1}$$



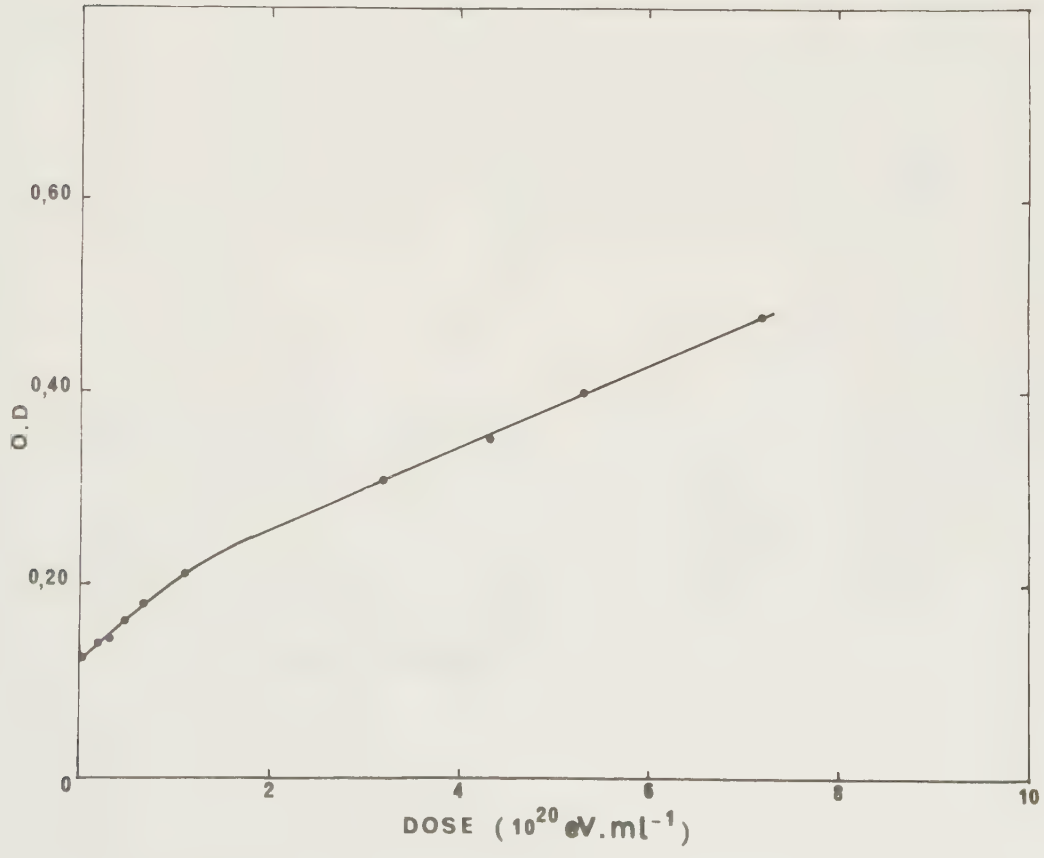


FIGURE III.3 - Etude spectrophotométrique

haut : NH_3 liq + KSCN

bas : NH_3 liq + Cr^{3+}, $(ClO_4^-)_3$, $6H_2O$

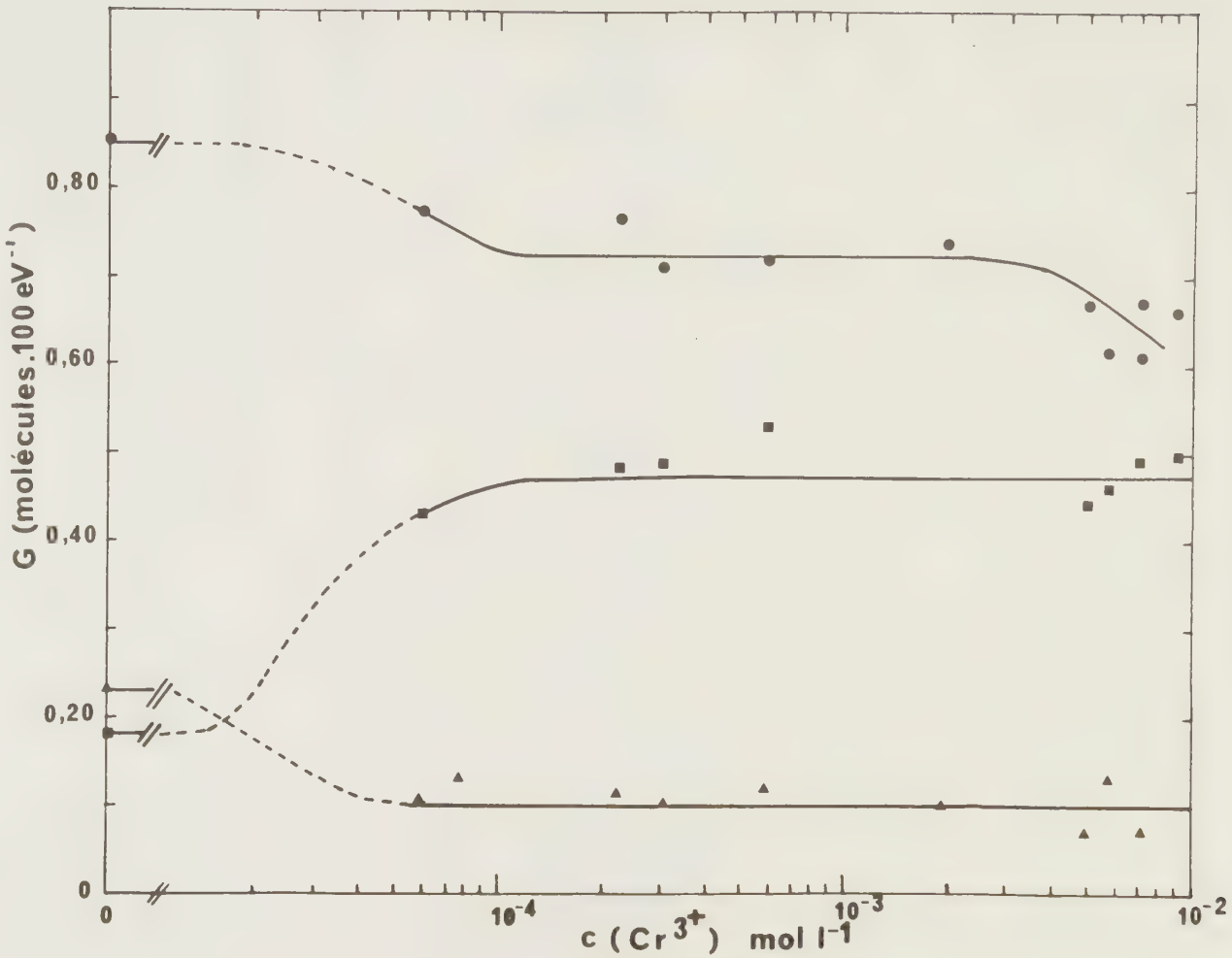


FIGURE III.4 - Rendements de produits stables dans la radiolyse stationnaire de NH_3 liq à 20°C en fonction de la concentration de soluté : Cr^{3+}, $(ClO_4^-)_3$, $6H_2O$

● $G(H_2)$ ▲ $G(N_2)$ ■ $G(N_2H_4)$

Comme le rendement moléculaire en hydrogène est proche du rendement primaire, ceci indique que ni les atomes H ni $\bar{e}_{solv}$ n'ont un rôle important dans la formation de l'hydrogène moléculaire. Les réactions (10) et (11) du tableau(III.1)sont donc négligeables.

Contrairement à ce qui se passe dans les solutions de Cu^{++} ou Ag^{+} /49/ l'hydrazine est protégée. La valeur de $G(N_2H_4) = 0,44 \pm 0,03$ comparativement à $G_o(N_2H_4) = 0,18 \pm 0,02$ est rapidement atteinte et demeure constante sur tout le domaine de concentrations. La réaction chimique de N_2H_4 avec les ions Cr^{3+} en excès n'a donc pas lieu.

L'azote n'est presque plus formé, ceci dès les plus faibles concentrations de solutés. Sa valeur $G(N_2) = 0,10 \pm 0,02$ demeure constante de 6.10^{-5} mol.ℓ^{-1} à 10^{-2} mol.ℓ^{-1}. Ceci est la conséquence à la fois de la passivité de Cr^{3+} en présence de N_2H_4 et de la capture par Cr^{3+} des radicaux qui réagissent avec N_2H_4 dans le solvant pur (réactions (12) et (13)). D'autre part le bilan indique que le rendement global d'oxydation du soluté est $G_{ox} = 0,16$. Aucune donnée n'existe dans la littérature concernant la stabilité des ions du chrome dans l'ammoniac liquide et la possibilité d'y observer par exemple la valence IV du chrome. Les ions Cr^{3+} pourraient réagir avec NH_2 selon :

$$Cr^{3+} + NH_2 \rightarrow CrNH_2^{3+} \qquad (14)$$

où $CrNH_2^{3+}$ est une forme solvolysée de l'ion Cr^{4+}.

- Etudes spectrophotométriques

L'étude du spectre d'absorption d'une solution progressivement irradiée à 20°C montre que l'absorption initiale de la solution de Cr^{3+} reste constante jusqu'à une dose d'environ 10^{20} eV.ml^{-1}, contrairement aux observations de radiolyse pulsée sur les solutions de Cr^{3+} /50/. Au-delà une absorption supplémentaire apparaît qui se situe dans l'ultraviolet lointain ($\sim$ 250 nm) (Fig.III.3).

Toutefois le spectre seul ne suffirait pas à distinguer à la fois la consommation de Cr^{3+} et l'apparition de nouvelles valences si elles avaient des propriétés d'absorption voisines.

En résumé le rendement mesuré en hydrogène est proche du rendement primaire et l'hydrazine est protégée de l'attaque des radicaux oxydants. Nous concluons que les ions Cr^{3+} agissent à la fois comme capteur des espèces oxydantes et réductrices. C'est un comportement dont il faudrait tenir compte dans une étude par les méthodes impulsionnelles.

4-) - RADIOLYSE STATIONNAIRE DE NH_3 LIQUIDE EN PRESENCE D'ALCOOLATE

Rappelons que, lors de la radiolyse stationnaire de NH_3 liquide en présence d'alcoolate, Tissier /21/ a obtenu des rendements en électrons ammoniés particulièrement élevés ($G_{\bar{e}_{am}} \sim 10$), c'est-à-dire environ doubles du rendement initial G_o habituellement admis (chap. I § 2). Devant un résultat aussi inattendu et dont l'interprétation conduit à remettre en cause des hypothèses apparemment bien établies, nous avons voulu d'abord répéter ces expériences, puis les étendre à basse température c'est-à-dire dans les conditions où nous pouvons étudier le solvant pur NH_3 par radiolyse pulsée (§ 3.3).

Au moment de la préparation, la solution est saturée en alcoolate de potassium. Grâce aux appendices de la cellule, on a procédé à une dilution et vérifié l'absence de tout sel en excès.

Les électrons solvatés formés par radiolyse de ces solutions ont une stabilité suffisamment grande pour permettre la mesure de leur absorption aussitôt après irradiation. La durée de ces irradiations s'élevait à quelques minutes et la dose était de 0,5 à 1.10^{17} $eV.ml^{-1}$. La valeur des rendements en électrons ammoniés à 20°C était de :
$G(\bar{e}_{am})_{20°C} = 7,20 \pm 1,30$. Bien qu'un peu inférieurs aux valeurs trouvées précédemment, nous avons obtenu aussi des rendements qui dépassent nettement le rendement d'ionisation initiale que l'on estime égal à 4-5.

A basse température les solutions irradiées avec les mêmes doses présentaient une couleur nettement moins intense qu'à 20°C et les rendements étaient seulement de :

$$G(\bar{e}_{am})_{-50°C} = 2 \pm 0,30$$

Il en résulte que la quantité d'électrons ammoniés formés en présence d'éthanolate dépend fortement des conditions de température, ce qui ne manquera pas de jouer un rôle important lors des expériences de radiolyse pulsée.

2 - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DES SOLUTIONS DE METAUX ALCALINS DANS NH_3 liq A 20°C ET A -50°C

2-1 - PRINCIPE DE LA METHODE

Les spectres enregistrés sur un spectrophotomètre à double faisceau sont des spectres différentiels représentant la différence entre l'absorption d'une solution dans l'ammoniac et celle d'une cellule de référence contenant le solvant pur. Relativement stables à basse température, ces solutions se décomposent plus rapidement à 20°C pour former l'ion amidure NH_2^- par réaction avec le solvant selon la réaction globale :

$$\bar{e}_{am} + NH_3 \xrightarrow{\text{parois}} NH_2^- + \frac{1}{2} \uparrow H_2 \qquad (f)$$

A ce jour le mécanisme de la réaction n'est pas élucidé, mais on observe qu'en utilisant des cellules de faibles épaisseurs où la surface des parois est relativement grande, l'effet catalytique est très important. Il faut donc procéder à l'étude des propriétés de ces solutions aussitôt après leur préparation. Dans certaines conditions très favorables elles sont totalement exemptes d'amidure. Si la cinétique de décomposition est trop rapide, les spectres obtenus sont corrigés de l'absorption de l'ion amidure calculée au moyen d'étalonnages indépendants (§ 2-4) que nous avons effectués pour compléter les données de la littérature Par ailleurs, certaines interprétations nous ont conduits à étudier plus en détail le spectre du solvant pur, ce dernier n'étant pas connu avec précision dans le domaine qui nous intéresse.

2-2 - CONDITIONS DE L'EXPERIENCE

Lors de la préparation de ces solutions, nous avons observé les précautions les plus strictes aussi bien en ce qui concerne la pureté des produits que le traitement des parois des cellules. Malgré cela nous devions sélectionner les échantillons pour lesquels la durée de vie de e^-_{am} était la plus grande. Dans l'étude du spectre du solvant pur nous avons utilisé des cellules de très faibles parcours optiques (10^{-2} mm - 5.10^{-2} mm - 2.10^{-1} mm). Mais comme il est très difficile que la cellule de mesure et la cellule de référence soient rigoureusement identiques quant au parcours optique, nous avons enregistré avant chaque mesure la ligne de référence correspondant aux cas où les deux cellules contiennent le solvant pur. Cette ligne de base est ensuite soustraite du spectre de mesure.

2-3 - SPECTRES D'ABSORPTION DU SOLVANT PUR

Les spectres d'absorption du solvant pur sont enregistrés par rapport à une cellule sous vide de même parcours optique servant de référence. La longueur du parcours optique est connue de façon précise d'après l'intensité de la bande infra-rouge de NH_3 liq à λ = 1520 nm où $\varepsilon_{20°C}(1520) = 0{,}45\ \ell mol^{-1}.cm^{-1}$. La bande d'absorption de NH_3 liquide étant très intense, des filtres de densités optiques variées (OD = 1 et 2) ont été interposés, ce qui a permis de mesurer les absorptions à 20°C jusqu'à λ = 222 nm et à -50°C jusqu'à λ = 215 nm. En deçà de ces longueurs d'onde qui, compte-tenu des fortes densités optiques mesurées, constituent les limites de validité des mesures, la loi de Lambert-Beer n'est plus vérifiée. Les valeurs des coefficients d'extinction du solvant ont donc été déterminées dans le domaine correspondant au début de la montée de la bande d'absorption (Fig.III.5).

Les spectres d'absorption de NH_3 en phase gazeuse /51/ présentent un maximum vers 195 nm, ce qui correspond à une énergie de transition de 5,6 eV. Le coefficient d'extinction à la longueur d'onde du maximum est $\varepsilon_{max} = 5{,}4.10^3\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ /51/. Il est exclu de toute évidence que la région du maximum soit accessible à nos mesures si dans la phase liquide le coefficient d'extinction est du même ordre.

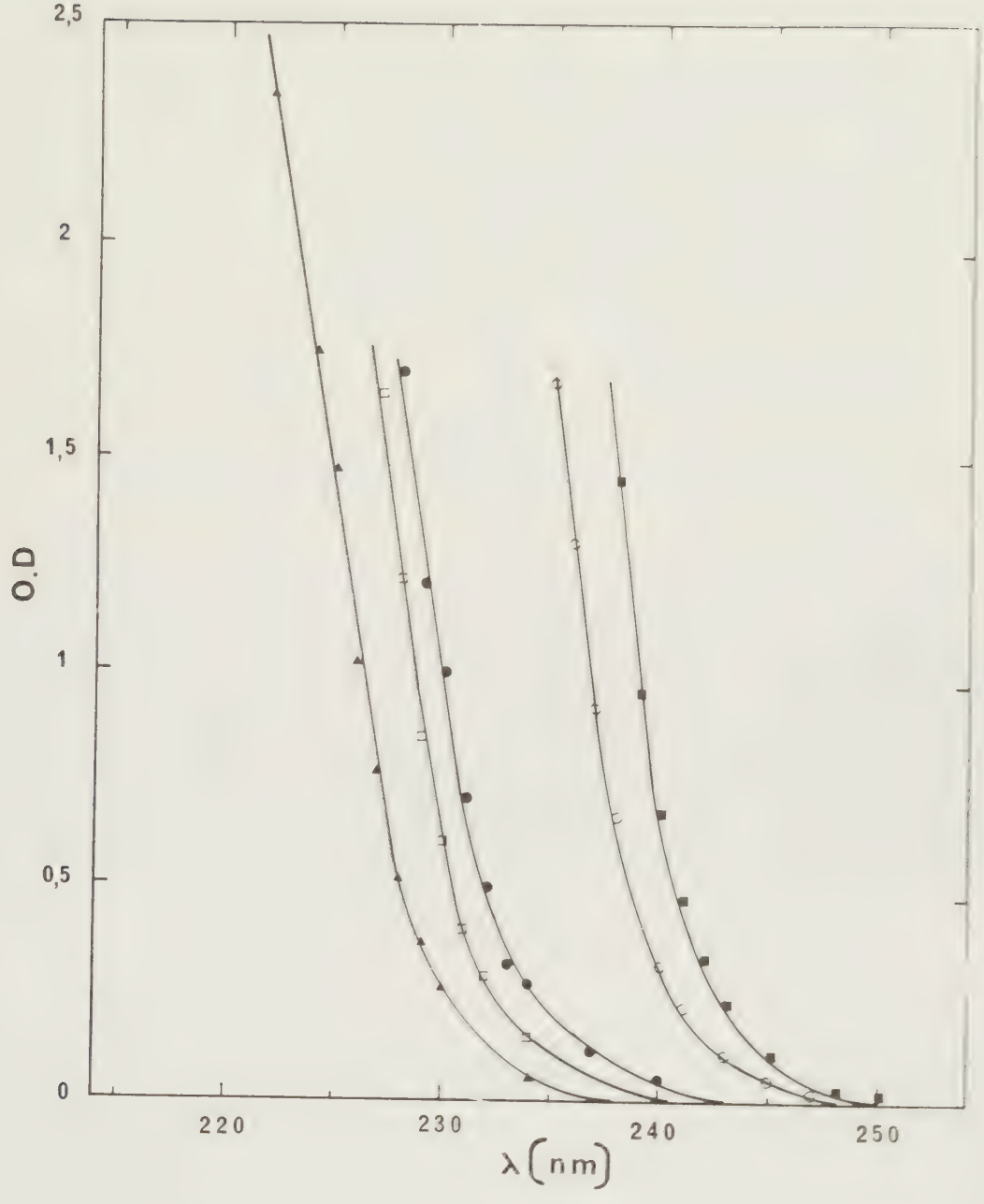


FIGURE III.5 - Spectres d'absorption du solvant pur NH_3 à 20°C

20°C		-50°C	
λ (nm)	ε ($\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$)	λ (nm)	ε ($\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$)
235	5 ± 1	230	12,5 ± 1
232	18 ± 1	228	23,8 ± 2
230	28 ± 2	227	35,4 ± 3
227	100 ± 3	226	56 ± 3
225	158 ± 3	225	70,5 ± 3
222	253 ± 3	224	83 ± 3

TABLEAU III.5

Coefficients d'extinction de $NH_{3\ liq}$ à 20°C et -50°C

Cation	Température (°C)	λ_{max}	ε_{max}	Références	Remarques
K^+	-49,1	335	3840	/55/	Pas d'effet de l'association des molécules
K^+	-35	338	3200-3800	/58/	
K^+	23	352	2700-3500	/59/	10^{-4} mol ℓ^{-1} < c < 10^{-3} mol ℓ^{-1}
Na^+	25	342	2600	/57/	

TABLEAU III.6

Caractéristiques du spectre de l'ion amidure

λ_{max}	ν (cm^{-1})	Température (°C)	Densité	OD_{max}	ε ($\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$)
348	28700	+20	0,607	1,43	2600
343	29100	+ 2	0,638	1,63	2740
340	29400	-12	0,655	1,75	2820
337	29700	-24	0,671	1,82	3010
333	30000	-32	0,682	1,87	3030
331	30200	-44	0,698	1,92	3040
330	30300	-50	0,707	1,97	3100

TABLEAU III.7

Coefficients d'extinction de l'ion amidure a différentes températures

2-3-1 - Effet de la température

Un déplacement de la bande d'absorption en fonction de la température avait été mentionné par Ogg et al /52/ en s'appuyant sur le déplacement du front de montée :

$\theta = -78°C$ $\quad\quad$ $\nu = 4300\ cm^{-1}$
$\theta = -33°C$ $\quad\quad$ $\nu = 4150\ cm^{-1}$
$\theta = +26°C$ $\quad\quad$ $\nu = 4030\ cm^{-1}$

Nous avons répété ces expériences en examinant aussi le pied de la bande situé juste avant le front de montée. Nous avons observé également le glissement du spectre d'absorption vers les grandes énergies à basses températures (Fig.III.6) et étalonné cette bande par ses coefficients d'extinction à diverses longueurs d'onde (tableau III.5).

2-3-2 - Effet isotopique

Mis à part Jungers et al /53/ qui mentionnent que la substitution d'atomes lourds entraîne un déplacement des bandes d'absorption vers les longueurs d'ondes plus courtes, peu de travaux existent sur l'absorption de ND_3. Nous avons observé que l'absorption de l'ammoniac liquide deutéré est déplacée vers les énergies plus grandes. Il semble également que la montée soit plus brutale dans ND_3 que dans NH_3. On sait qu'en phase gazeuse /54/ la structure fine de ND_3 est mieux résolue que celle de NH_3 et que les raies ont une largeur plus petite, ce qui pourrait expliquer nos observations si le phénomène reste le même en phase liquide.

2-4 - PROPRIETES OPTIQUES DE L'ION AMIDURE

Lorsque les solutions sont peu stables, ce qui est toujours le cas des solutions concentrées contenues dans des cellules de très faibles épaisseur, les spectres observés sont dûs à la présence simultanée de $\bar{e}_{am}$ et de NH_2^-. Afin de procéder à des corrections pour obtenir le spectre de $\bar{e}_{am}$ seul, nous avons dû préciser les caractéristiques du spectre d'absorption de NH_2^-.

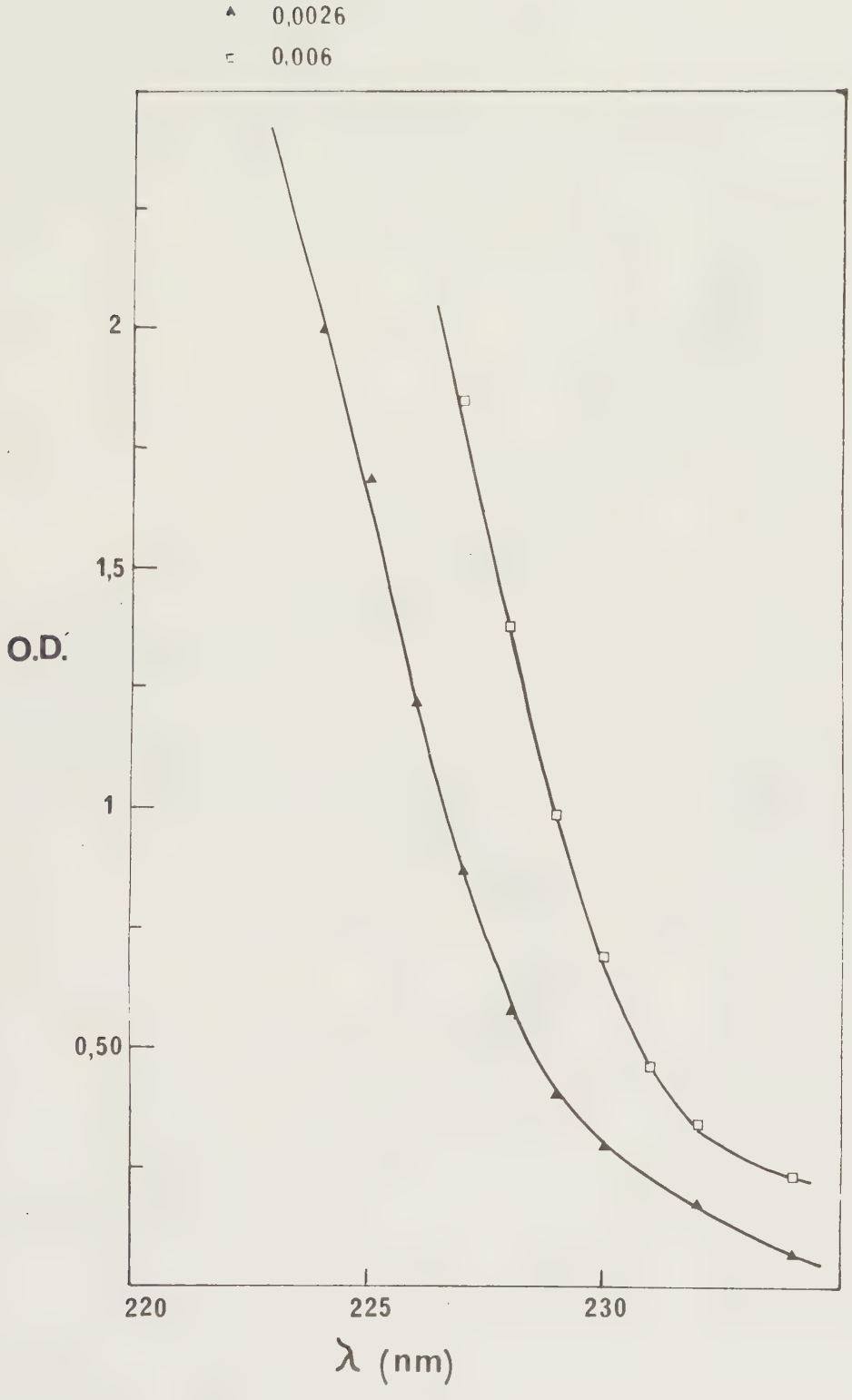


Fig III-6 : Spectre d'absorption de NH_3 liquide pur à -50°C

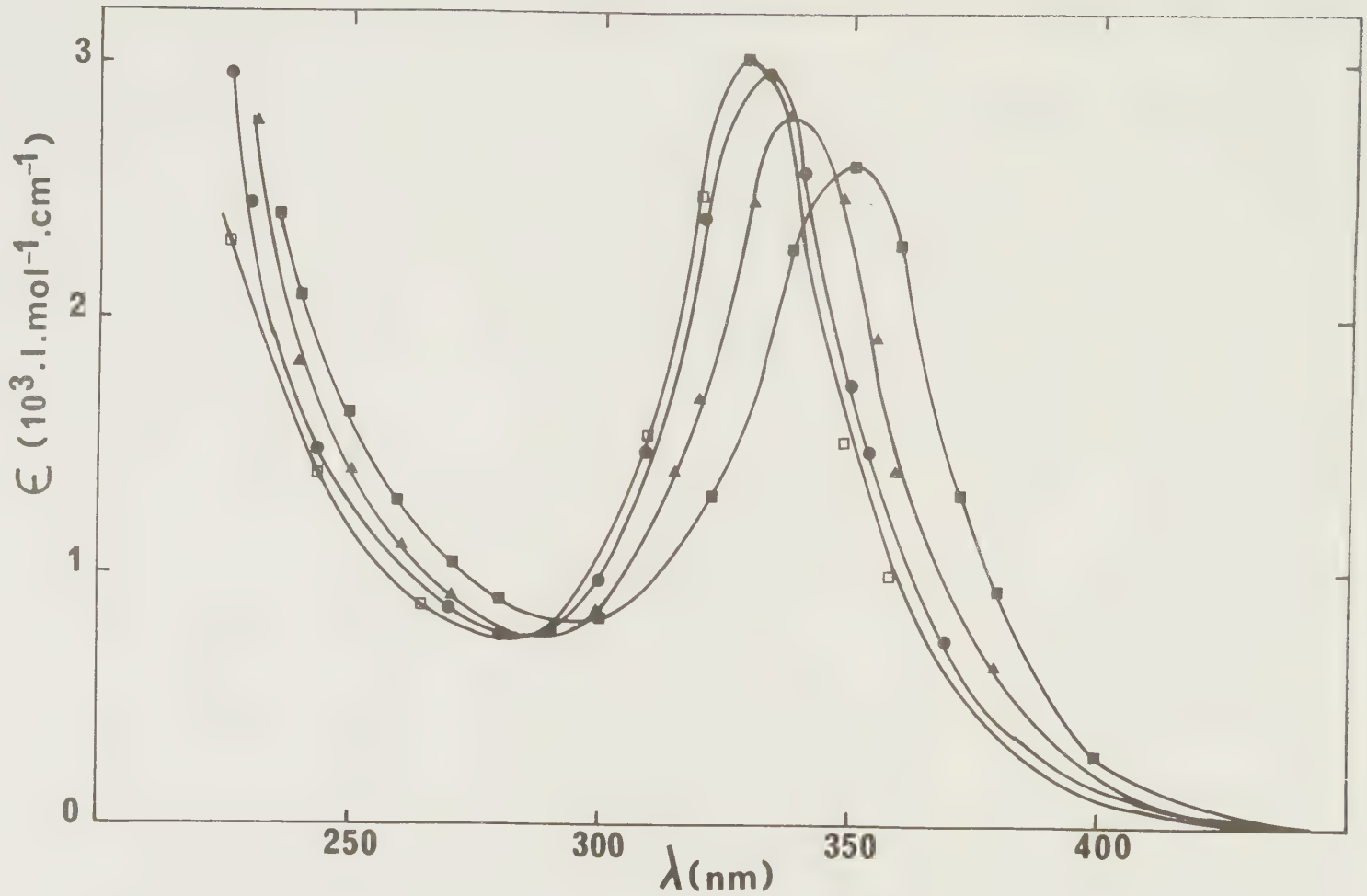


FIGURE III.7 - Spectres d'absorption de l'ion amidure NH_2^- (domaine de concentrations : 5.10^{-4} mol.ℓ^{-1} à 2.10^{-3} mol.ℓ^{-1})

■ 20°C ▲ -12°C ● -32°C □ -50°C

Divers auteurs /55//56/ ont montré que l'intensité et la position du pic de l'anion amidure dépendent légèrement de la nature du cation mais surtout de la température et que cette absorption correspond à une transition de complexe de transfert de charge au solvant (CTTS en anglais). Les valeurs trouvées des coefficients d'extinction à la longueur d'onde du maximum varient notablement selon les auteurs (tableau III.6). Le coefficient d'extinction $\varepsilon_{20°C}$(348 nm) = 2600 $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ dû à Fradin /57/ a été déterminé à partir de solutions diluées de métal totalement décomposées (réaction (f)p.34) ; la concentration en amidure était connue à partir de la mesure précise du volume d'hydrogène. Nous avons pu vérifier que le rapport $\varepsilon_{NH_2^-}$(348 nm)/$\varepsilon_{e^-_{am}}$ (700 nm) était en accord avec la valeur de Fradin, que nous utiliserons.

La figure (III.7) montre que l'absorption de l'anion NH_2^- se poursuit encore dans l'ultraviolet à 235 nm. Corset et Lepoutre /58/ avaient observé ce spectre à -30°C. Les bandes sont d'égale intensité à 20°C à λ = 350 nm et λ = 235 nm. Le déplacement du maximum d'absorption (Fig. III.7) en fonction de la température $\nu_{max}(cm^{-1}) = f(\theta°C)$ est de $-24\ cm^{-1}\ degré^{-1}$ proche de la valeur de $-29\ cm^{-1}\ degré^{-1}$ trouvée par Cuthrell et Lagowski /55/. La bande située vers 230 nm semble de même être déplacée vers les grandes énergies à basse température.

Les valeurs des coefficients d'extinction au maximum de l'absorption (tableau III.7) ont été calculées sur la base de $\varepsilon_{max}(20°C) = 2600\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ /57/ après correction de la variation de la densité du solvant, soit:

$$\varepsilon_{max}(\theta°C) = \varepsilon_{max}(20°C) \times \frac{DO(\theta°C)}{DO(20°C)} \times \frac{\text{densité } (20°C)}{\text{densité } (\theta°C)}$$

Nous avons été aussi amenés à étudier le spectre de l'amidure deutéré ND_2^- sur lequel il n'existe aucun renseignement dans la littérature. Comme dans le cas de NH_2^-, le spectre d'absorption présente deux bandes et est déplacé vers les grandes énergies à basse température ($\frac{\Delta\nu_{max}}{\Delta\theta°C} = -24\ cm^{-1}\ degré^{-1}$). Mais nous n'avons pas effectué d'étalonnage absolu. Nous avons estimé que le coefficient d'extinction était le même que pour NH_2^-.

2-5 - SPECTRE D'ABSORPTION DES SOLUTIONS DE METAUX ALCALINS A 20°C ET A -50°C

2-5-1 - Solutions stables

Les spectres représentés figure (III.8) correspondent aux meilleurs échantillons de ces solutions, ceux pour lesquels la décomposition est la plus lente. Nous n'avons pas mesuré les densités optiques au delà de λ = 1000 nm car l'absorption de $\bar{e}_{am}$ était trop intense. Les densités optiques ont été d'abord normalisées par rapport à la densité à λ = 700 nm. Quelle que soit la concentration de métal alcalin entre 10^{-4} mol.ℓ^{-1} et 5.10^{-3} mol.ℓ^{-1}, on obtient le même spectre normalisé ; les formes du spectre entre 1000 nm et 700 nm à -50°C et 800 nm et 500 nm à 20°C sont identiques à celles trouvées par Belloni et al /15/ et Fradin /57/. Les spectres (Fig.III.8) ont été normalisés en admettant que les valeurs des coefficients d'extinction à 20°C et -50°C étaient respectivement de : $\varepsilon_{700}(20°C)$ = 1575 $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ /57/ et $\varepsilon_{700}(-50°C)$ = 2600 $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ /15/. Les concentrations des solutions ont été d'ailleurs calculées d'après ces valeurs.

Le spectre d'une solution de métal alcalin se compose donc de la bande I.R. mais aussi d'une absorption U.V. qui rejoint celle du solvant. Compte-tenu du prolongement de la très large bande infra-rouge jusque dans le visible et sans doute l'ultraviolet, le spectre peut être considéré comme la superposition d'une bande U.V. et d'une bande I.R. Aucune absorption caractéristique due à la présence de l'amidure n'a été observée.

En conclusion ces solutions présentent un spectre d'absorption avec une bande U.V. assez analogue à celle que Nielsen et al /23/ ont trouvée pour $\bar{e}_{aq}$ dans l'eau.

2-5-2 - Solutions métastables

Dans le cas où des solutions moyennement diluées (C $\sim 10^{-3}$ mol ℓ^{-1}) sont étudiées à température ambiante, elles contiennent parfois dès le premier enregistrement du spectre une certaine quantité d'amidure. (Fig.

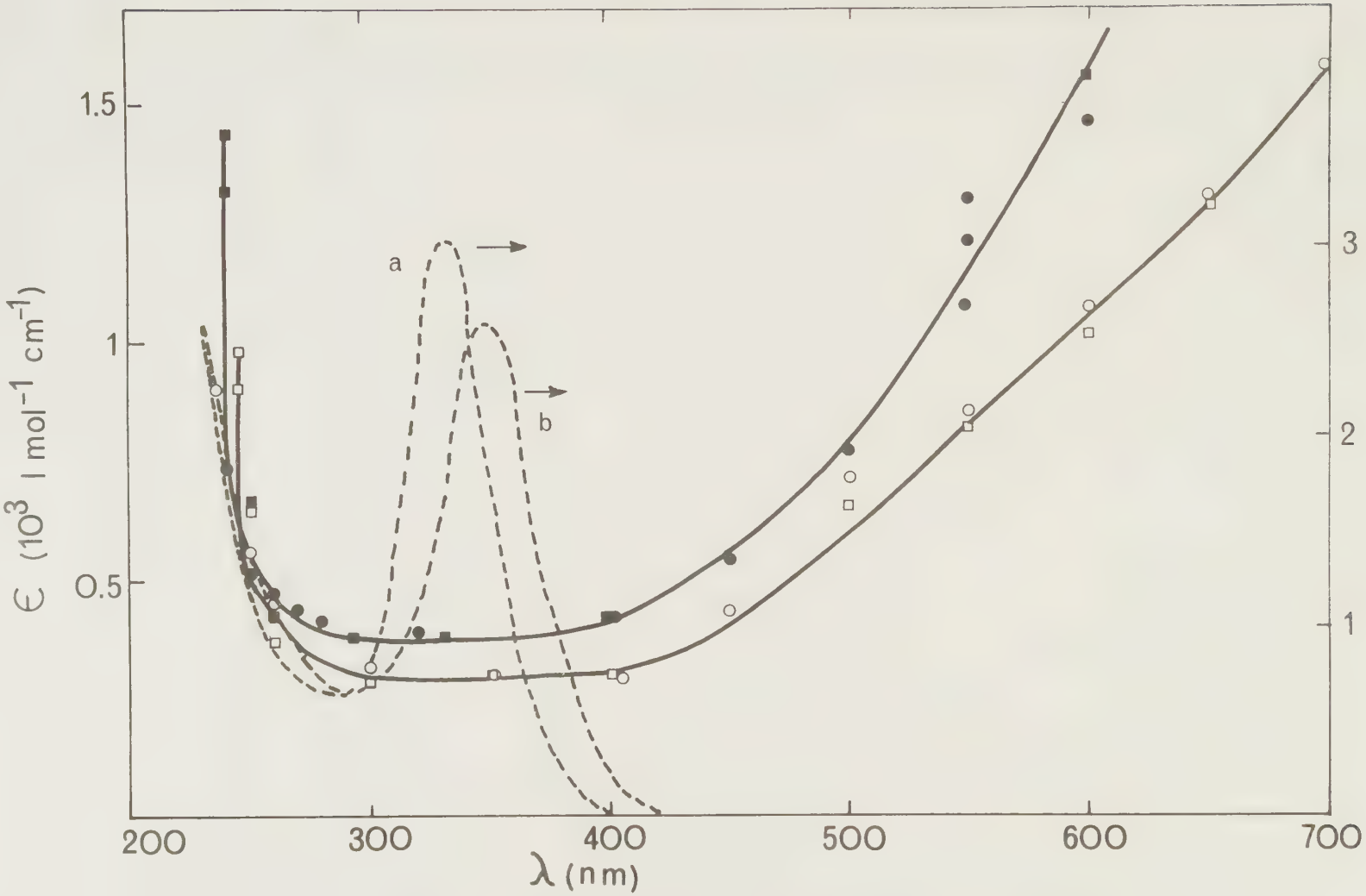


FIGURE III.8 - Spectres d'absorption des solutions de métaux alcalins dans NH_3 liq.

● -50°C ; c = $2{,}35.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1} ; ℓ= 1,90 mm - ■ -50°C ; c = $7{,}3.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1}; ℓ = 10 mm

○ 20°C ; c = $2{,}03.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1} ; ℓ = 1,90 mm - □ 20°C ; c = $6{,}3.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1}; ℓ = 10 mm

Courbes en pointillé : absorption de NH_2^- a) -50°C, b) +20°C 5.10^{-4} mol.$\ell^{-1} < c < 2.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1}

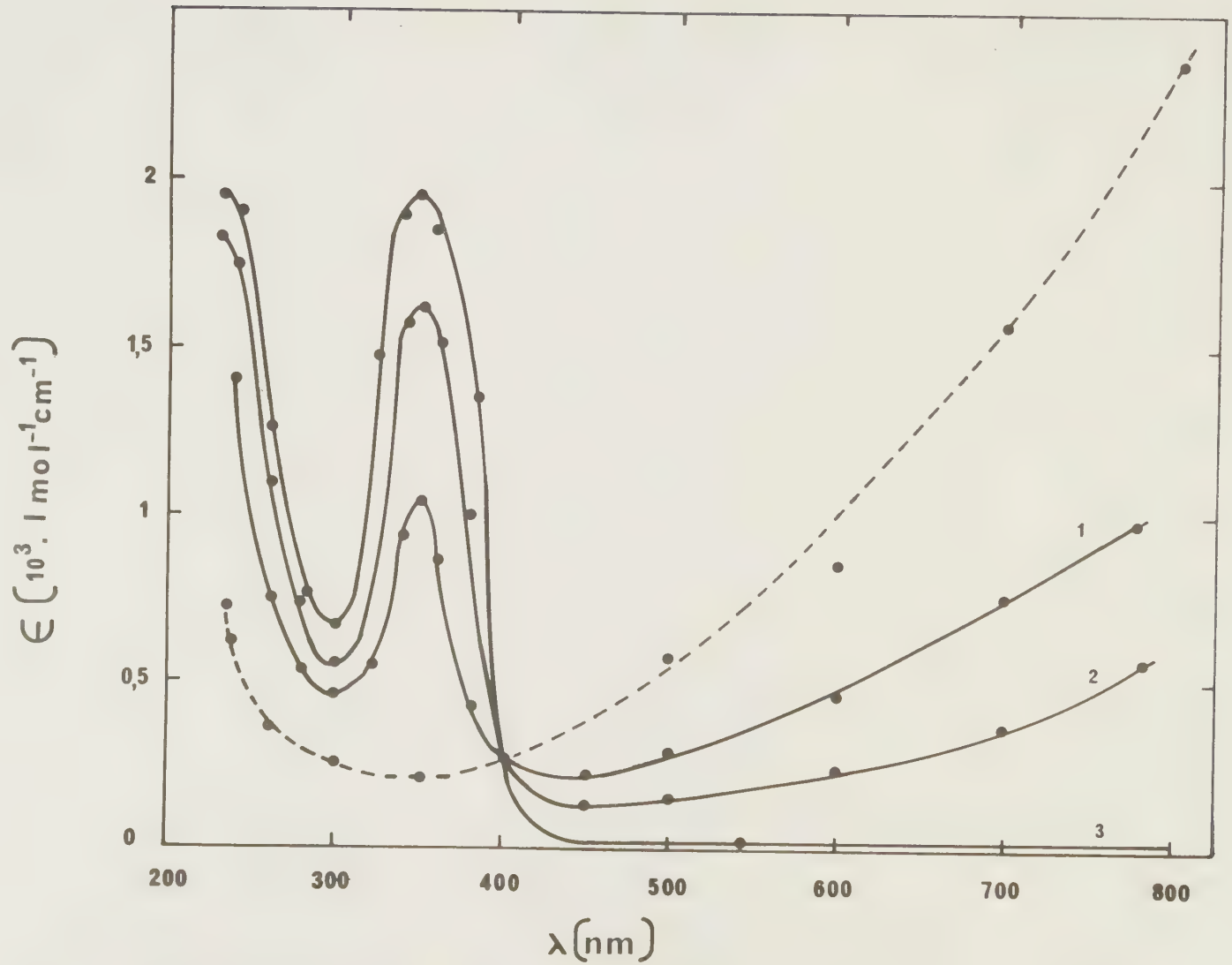


FIGURE III.9 - Evolution cinétique à 20°C d'une solution de NH_3 liq en présence de métal alcalin et d'amidure ($Co(\bar{e}_{am}) = 2{,}03.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1} ; ℓ = 1,90 mm)

III.9 courbe 1). La figure (III.9) présente l'évolution cinétique du spectre de la solution contenant les deux seules espèces absorbantes : $\bar{e}_{am}$ et NH_2^-. Après décomposition complète de $\bar{e}_{am}$ on constate une égale intensité pour les deux bandes à 238 nm et 348 nm,ce qui correspond bien au spectre de NH_2^- à 20°C. Par contre en présence de $\bar{e}_{am}$ l'intensité de la bande dans l'U.V. plus lointain est toujours supérieure à celle de la bande à 348 nm. L'ensemble des spectres enregistrés à différents temps présente un point isobestique à $\lambda = 402 \pm 2$ nm : les coefficients d'extinction des espèces $\bar{e}_{am}$ et NH_2^- sont égaux : $\varepsilon_{402}(\bar{e}_{am}) = \varepsilon_{402}(NH_2^-) = (345 \pm 10)\,\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$.

Nous avons représenté sur la figure (III.10) la cinétique de décroissance de $\bar{e}_{am}$ qui est de premier ordre : $\log OD_{\bar{e}_{am}}$ (700 nm) = f(temps) ainsi que les cinétiques de formation de NH_2^- aux deux longueurs d'onde $\lambda = 348$ nm et $\lambda = 230$ nm : $\log (OD_{max} - OD_t)_{UV}$ = f(temps). Ces cinétiques montrent que les absorptions à $\lambda = 348$ nm et $\lambda = 230$ nm augmentent corrélativement avec la décroissance de la bande infra-rouge.

Le rapport des vitesses de variation de la densité optique à 700 nm et dans l'ultraviolet conduit à déterminer à 20°C les coefficients d'extinction apparents d'après les pentes des droites $\log OD_{\bar{e}_{am}}$ (700 nm) = f(temps) et $\log(OD_{max} - OD_t)_{UV}$ = f(temps) :

$$(\varepsilon_{NH_2^-} - \varepsilon_{\bar{e}_{am}})_{348\ nm} = (2300 \pm 100)\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$$

$$(\varepsilon_{NH_2^-} - \varepsilon_{\bar{e}_{am}})_{230\ nm} = (1300 \pm 100)\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$$

Ces valeurs sont inférieures à celles du spectre étalonné de l'amidure, ce qui confirme qu'une partie de l'absorption U.V. doit être attribuée à $\bar{e}_{am}$. On trouve donc les valeurs des coefficients d'extinction de $\bar{e}_{am}$:

$$\varepsilon_{\bar{e}_{am}}(348) = 2600 - 2300 = 300\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$$

et $$\varepsilon_{\bar{e}_{am}}(230) = 2600 - 1300 = 1300\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$$

Cette méthode est moins précise cependant que l'observation directe de solutions de métaux alcalins mais elle est applicable même pour les solutions instables comme les solutions concentrées. Les conclusions sur la présence d'une absorption U.V. due à $\bar{e}_{am}$ sont identiques.

2-5-3 - Effet de la concentration

Aux plus hautes concentrations ($\sim 10^{-2}$ mol.ℓ^{-1}) où la décroissance est plus rapide, la même méthode de soustraction du spectre de l'amidure conduit aussi à une absorption dans l'ultraviolet attribuée à $\bar{e}_{am}$ et la forme du spectre est identique. Il est intéressant de remarquer que cette absorption U.V. persiste même dans des conditions où manifestement l'électron solvaté est associé en aggrégats. Il n'est pas certain cependant que le coefficient d'extinction de $\bar{e}_{am}$ soit le même. Nous ne pouvons pas le calculer car nous ne connaissons pas non plus avec précision les valeurs des coefficients d'extinction dans l'infrarouge lorsque l'association de ces solutions est importante.

2-5-4 - Effet de la température

La figure (III.8) montre que le déplacement de la bande d'absorption I.R. est sensible encore dans la région 390-400 nm. Il en résulte pour les valeurs des coefficients d'extinction :

$\varepsilon_{700}(20°C) = 1575\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ $\qquad$ $\varepsilon_{348}(20°C) = (300 \pm 30)\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$

$\varepsilon_{700}(-50°C) = 2600\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ $\qquad$ $\varepsilon_{348}(-50°C) = (390 \pm 30)\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$

Aux plus courtes longueurs d'ondes ($\sim$ 250 nm) l'absorption semble augmenter plus rapidement à -50°C qu'à 20°C.

2-5-5 - Effet isotopique

Dans la région U.V., le spectre d'absorption dû à l'électron solvaté dans la solution deutérée n'est pas discernable de celui de $\bar{e}_{am}$. Même

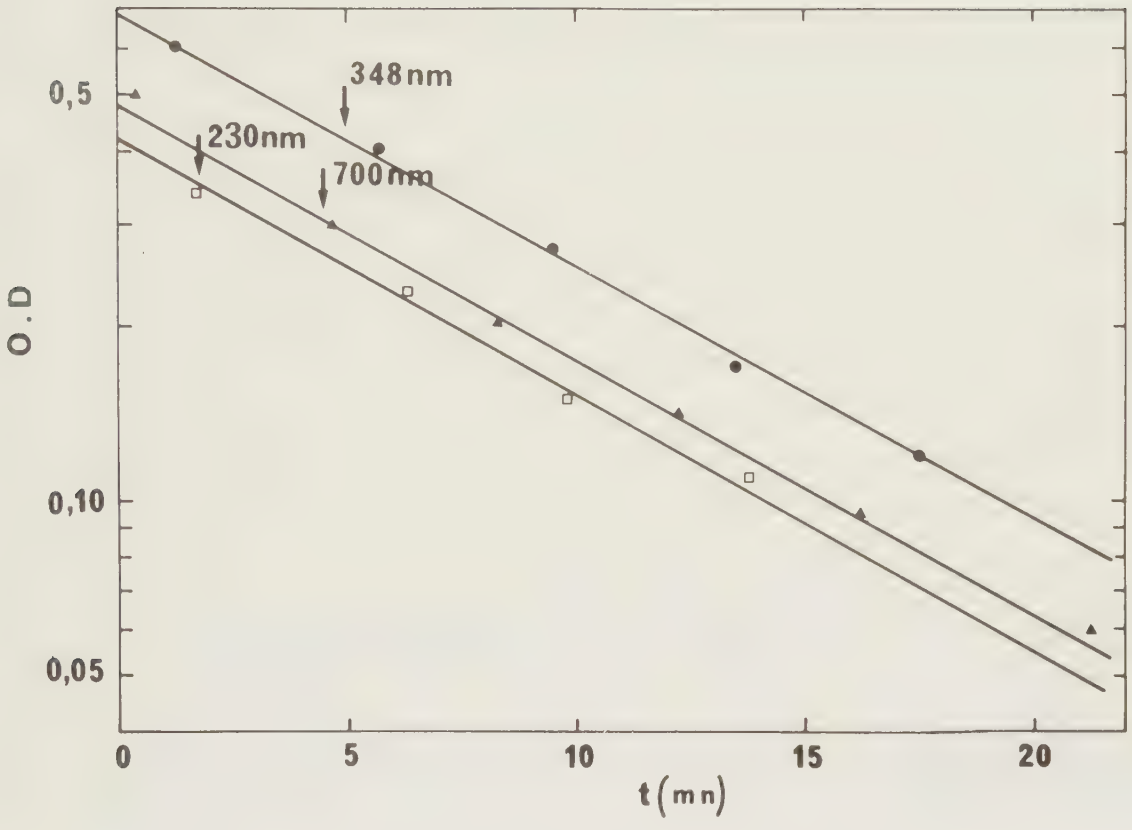


FIGURE III.10 - Cinétiques de décroissance de 20°C de $\bar{e}_{am}$ dans la région proche infra-rouge et la région U.V. (λ = 348 nm et λ = 230 nm) ($Co(\bar{e}_{am}) = 2{,}03.10^{-3}$ mol.ℓ^{-1}, ℓ = 1,90 mm)

s'il existe un effet isotopique, le déplacement de $\bar{e}_{ND_3}$ par rapport à $\bar{e}_{NH_3}$ serait probablement inférieur à l'incertitude de nos mesures.

En effet, le spectre de $\bar{e}_{ND_3}$ est normalisé par rapport à ε_{700} qui est supposé le même pour $\bar{e}_{ND_3}$ et $\bar{e}_{NH_3}$. Il serait plus précis de normaliser le spectre par rapport au maximum de l'absorption de $\bar{e}_{ND_3}$ où d'ailleurs certains auteurs /60/ observent un déplacement vers le bleu par rapport à $\bar{e}_{NH_3}$. Mais il est difficile dans nos mesures d'étudier avec les mêmes solutions la région U.V. visible et le maximum dans l'infrarouge où les densités optiques sont environ 20 à 100 fois plus élevées.

En résumé, quelles que soient les conditions de température et de concentration, une absorption U.V. est associée à la présence de l'électron solvaté dans l'ammoniac, deutéré ou non. Nous reviendrons sur l'interprétation de ces propriétés, mais les conséquences sont immédiates dans la soustraction des différentes bandes du spectre transitoire obtenu en radiolyse pulsée et l'analyse de son évolution cinétique.

3 - RADIOLYSE PULSEE DE NH_3 liq A -50°C

Les précédents résultats de Delaire /29/ dans la radiolyse pulsée de $NH_{3\ liq}$ pur à -50°C avaient permis de démontrer que l'électron ammonié réagit très lentement avec le cation parent NH_4^+ ($k \simeq 10^6$ $\ell.mol^{-1}.s^{-1}$) et que la fraction des électrons solvatés qui se sont recombinés $G_{rec}(t)$ a disparu dans un autre processus. La question est donc d'abord de savoir quel est-il, ensuite de connaître sa vitesse pour apprécier son influence sur le rendement mesuré $G_{\bar{e}_{solv}}(t)$.

Delaire /29/ avait alors supposé que $\bar{e}_{am}$ pouvait disparaître avec le radical NH_2 présent en grande quantité ($G_{NH_2} = 3,20 \pm 0,15$)/37/ et, selon cette hypothèse, s'attendait à observer l'absorption de l'ion amidure NH_2^- qui serait formé par la réaction :

$$\bar{e}_{am} + NH_2 \rightarrow NH_2^- \qquad (1)$$

Mais, comme nous l'avons expliqué au chapitre I, aucune absorption due à l'ion amidure NH_2^- n'a été observée. Conjointement à ces résultats, Delaire avait observé en fin d'impulsion deux bandes d'absorption dans l'U.V. à λ = 320 nm et λ = 260 nm susceptibles de provenir des radicaux ^TNH et NH_2. Mais ces hypothèses étaient difficilement compatibles, du moins en ce qui concerne le radical ^TNH, avec la valeur expérimentale du produit $G\varepsilon = 3.10^3$ mesuré à λ = 350 nm. Si l'on admet que $G_{T_{NH}} = 0,15$ /61/, on trouverait que $\varepsilon_{NH} = 2.10^4$ $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$. D'une part cette valeur est bien supérieure à l'estimation (ε_{NH}=400 $1.mol^{-1}cm^{-1}$) que l'on peut en faire à partir de la largeur de la bande observée à 350 nm dans NH_{3liq} et de la durée de vie radiative de T_{NH} supposée égale à celle mesurée en phase gazeuse /62/. D'autre part elle est moitié de ε_{NH} en phase gazeuse pour la raie la plus intense. Dans le cas du radical NH_2, connu en phase gazeuse /63/ pour absorber dans le visible (λ = 600 nm), il semble qu'une bande U.V. attribuée à un transfert de charge du solvant vers le soluté ait été aussi observée en phase aqueuse par Pagsberg /64/, mais elle est située à plus grande énergie que dans NH_3 /64/. En ce qui concerne par contre le coefficient d'extinction, comme le rendement G_{NH_2} est grand (3,2), ε serait de $\simeq 2.10^3$ $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$, c'est-à-dire compatible avec une bande de transfert de charge.

Depuis ces résultats, Khaikin et al. /65/ ont trouvé également une bande à 330 nm dans l'irradiation de NH_3 à basse température avec une impulsion de 2 µs : ils l'attribuent à ^TNH. Inversement Perkey et al /66/ à 20°C n'ont observé qu'une croissance de l'absorption vers 270 nm et aucun maximum vers 350 nm.

Nous avons donc repris ces résultats dans NH_3 pur - dans de meilleures conditions expérimentales - afin d'abord d'examiner si les bandes U.V. observées sont liées ou non à la présence d'impuretés, ensuite afin de pouvoir soustraire l'absorption due à $\bar{e}_{am}$ au spectre d'absorption transitoire obtenu dans NH_3 liquide et de pouvoir analyser les cinétiques des différentes espèces absorbantes, particulièrement dans la région U.V.

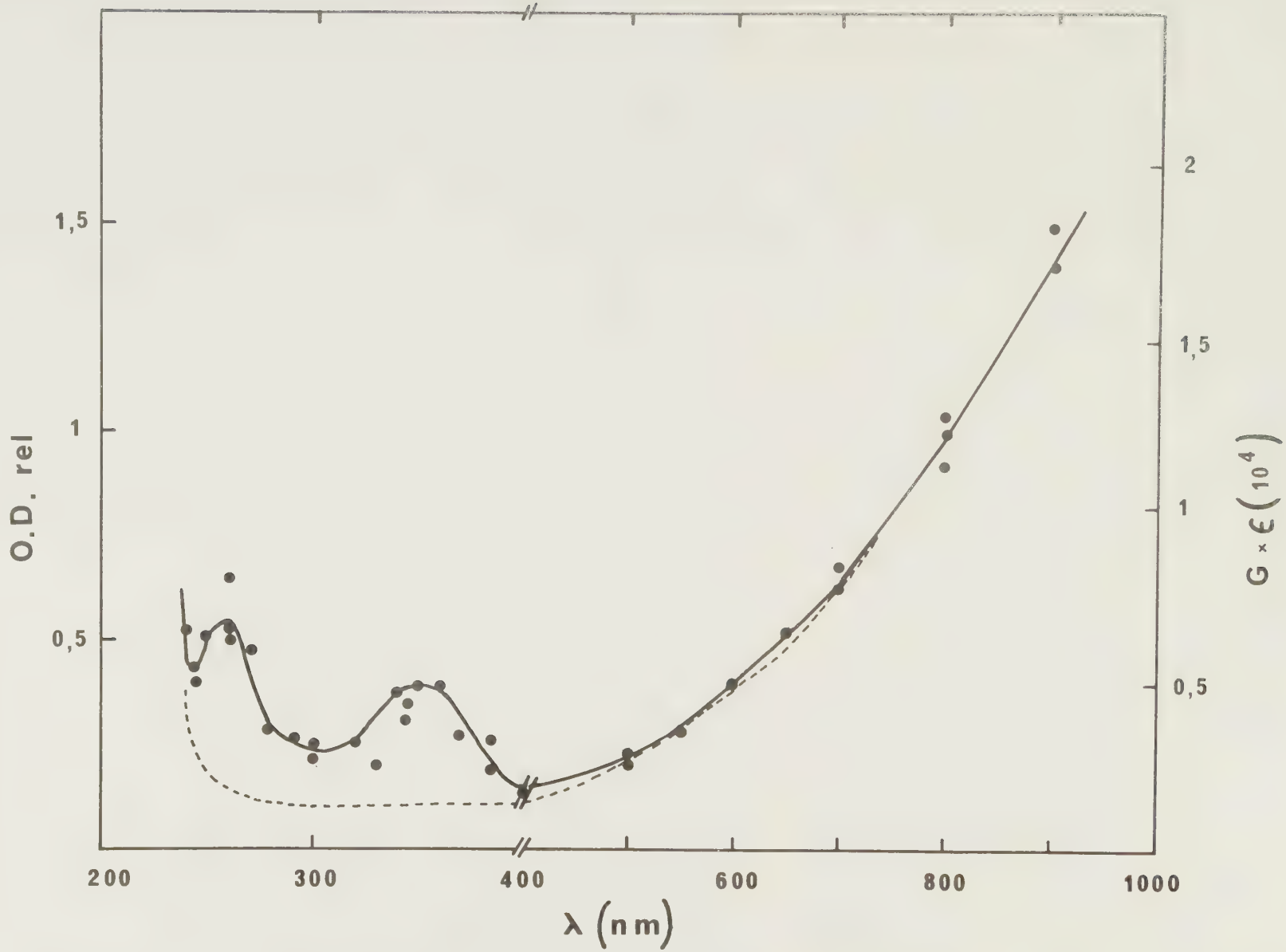


FIGURE III.11 - Spectre d'absorption transitoire relevé en fin d'impulsion (3 ns) dans NH_3 liq à -50°C (traits pleins).
En pointillé:le spectre d'absorption de $\bar{e}_{am}$ à -50°C obtenu dans les solutions de métaux alcalins ($\varepsilon_{\bar{e}_{am}}$ (700 m) = 2600 $\ell.ml^{-1}.cm^{-1}$ à -50°C)

3-1 - RADIOLYSE PULSEE DE NH_3 liq PUR A -50°C

3-1-1 - Spectre d'absorption des espèces transitoires

La figure (III.11) présente le spectre d'absorption transitoire relevé en fin d'impulsion dans l'ammoniac (-50°C) entre 250 nm et 1000 nm. Les mesures ont été effectuées en double détection et les densités optiques normalisées par rapport à la longueur d'onde de référence, ici λ = 800 nm. Nous retrouvons le spectre transitoire à 3 ns donné par Delaire /29/ et les petits écarts de valeur sont simplement dûs à une précision accrue dans les expériences présentes. Les méthodes de purification de NH_3 étant différentes dans les deux cas, il est exclu que les bandes observées soit le fait d'une impureté et il est important que ce point soit confirmé.

Sur la figure (III.11) nous avons tracé en pointillé le spectre d'absorption entre 250 nm et 1000 nm obtenu d'après les résultats des solutions de métaux alcalins à -50°C et normalisé par rapport à la région 700 nm-1000 nm. Nous admettons ici que le spectre associé à l'électron solvaté produit par radiolyse est identique à celui des solutions métal-ammoniac et nous en aurons une confirmation indirecte dans l'étude de l'évolution des spectres.

La faible absorption supplémentaire qui apparaît à 600 nm par rapport au spectre normalisé peut être due au radical $NH_2^{\cdot}$ mais l'absorption de $\bar{e}_{am}$ dans cette région est si intense qu'elle la recouvre presque totalement et que $G\varepsilon_{NH_2}$ est négligeable dans ces conditions devant $G\varepsilon_{\bar{e}_{am}}$.
Dans la région U.V. les coefficients d'extinction de $\bar{e}_{am}$ sont :
$\varepsilon_{350}(\bar{e}_{am})$ = 400 $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ et $\varepsilon_{260}(\bar{e}_{am})$ = 830 $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ ou encore
$G\varepsilon_{350}(\bar{e}_{am})$ = 1200 et $G\varepsilon_{260}(\bar{e}_{am})$ = 2500. En soustrayant la contribution de l'absorption de $\bar{e}_{am}$, nous obtenons pour les deux bandes X à 260 nm et Y à 350 nm les valeurs de G suivantes :

$$G\varepsilon_{260}(X) = 6700 - 2500 = 4200$$

$$G\varepsilon_{350}(Y) = 3900 - 1200 = 2700$$

Une conséquence importante de l'étalonnage du spectre U.V. associé à $\bar{e}_{am}$ est donc de pouvoir déterminer la part de la densité optique totale qui appartient aux deux bandes non identifiées.

La comparaison du spectre d'absorption transitoire obtenu à 20°C par Perkey et al. /66/ avec le spectre d'absorption de $\bar{e}_{am}$ obtenu par dissolution de métal alcalin à 20°C montre que le spectre de Perkey et al. /66/ comporte outre l'absorption de $\bar{e}_{am}$, d'autres absorptions, même à 350 nm bien qu'aucun maximum se détache du spectre global. Ceci permet d'affirmer qu'à 20°C comme à -50°C, il existe des espèces autres que $\bar{e}am$ qui absorbent dans la région U.V. en particulier vers 350 nm.

3-1-2 - Cinétique des espèces transitoires

Les nouvelles conditions expérimentales, notamment de purification qui ont tant d'influence sur les cinétiques, sont beaucoup plus favorables que dans les précédents travaux /29/. C'est ainsi que la purification de NH_3 par passage sur un miroir de sodium juste avant irradiation, l'emploi d'une cellule en quartz et l'absence de manomètre à mercure dans le circuit ont permis d'obtenir des cinétiques de décroissance de $\bar{e}_{am}$ nettement plus lentes et plus reproductibles qu'en /29/.

La figure (III.12) compare les cinétiques de décroissance de $\bar{e}_{am}$ dans le proche infra-rouge et des espèces X et Y dans l'U.V. Nous avons tracé la densité globale $OD_{tot} = f(t)$ en coordonnées logarithmiques à 800 nm, 600 nm, 350 nm et 260 nm (traits pleins). Puis les densités optiques de $\bar{e}_{am}$ ont été soustraites des densités optiques à 260 nm et 350 nm:nous avons ainsi obtenu les cinétiques de décroissance des espèces X et Y tracées en pointillé :

$$\log\left(OD_{260}(tot) - OD_{700} \times \frac{\varepsilon_{260}(\bar{e}_{am})}{\varepsilon_{700}(e_{am})}\right) = \log OD_{260}(X) = f(t)$$

et $$\log\left(OD_{350}(tot) - OD_{700} \times \frac{\varepsilon_{\bar{e}_{am}}(350)}{\varepsilon_{700}(e_{am})}\right) = \log OD_{350}(Y) = f(t).$$

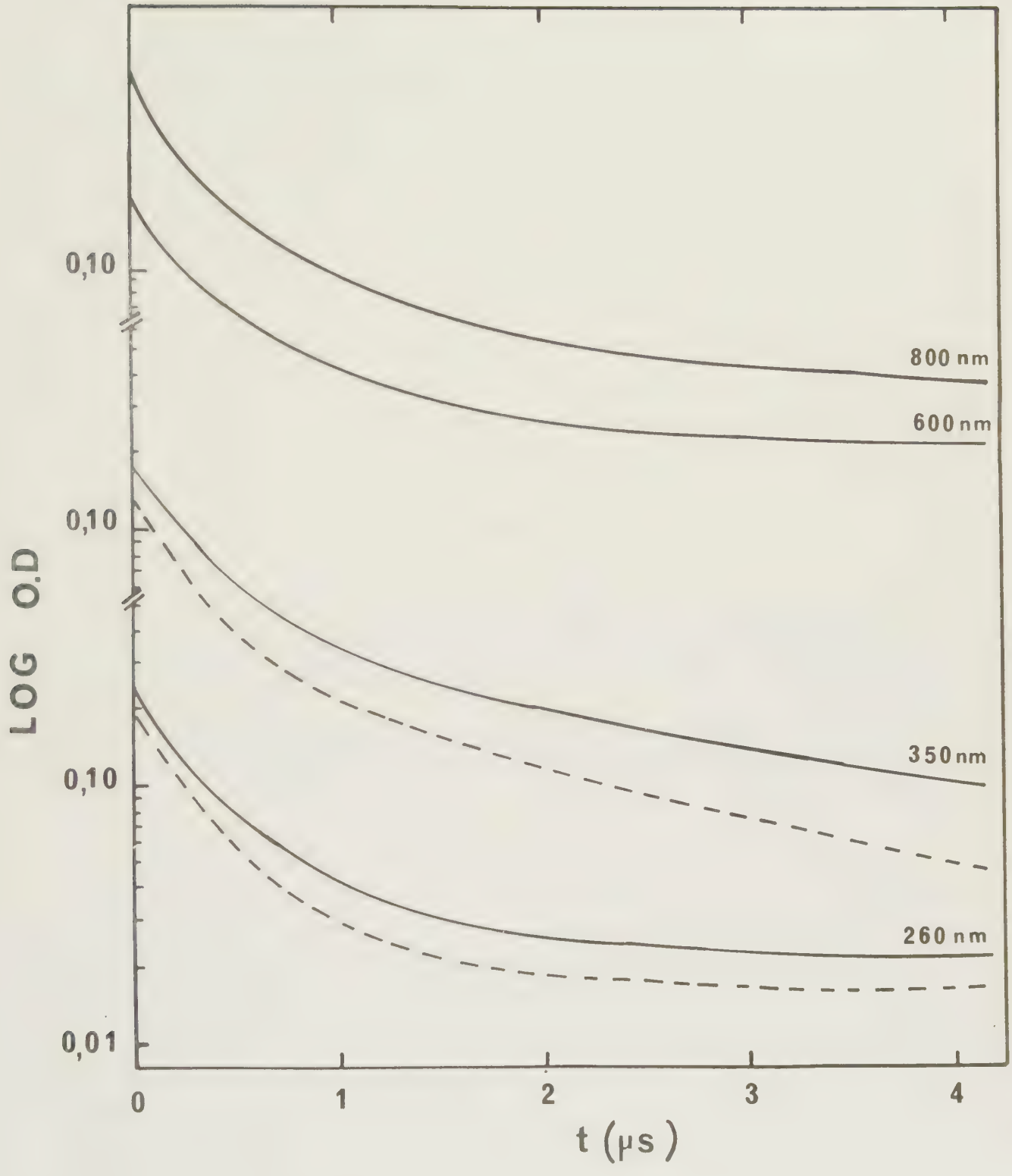


Fig III 12 : Cinétique de décroissance dans NH_3 liquide pur (-50°C). (traits pleins)
En pointillé, cinétiques de décroissance à 350 nm et 250 nm après soustraction de l'absorption de e^-_{am}

La durée de vie de $\bar{e}_{am}$ est de plusieurs microsecondes et sa cinétique de décroissance est du 2ème ordre : $k = 3.10^{10}$ $\ell.mol^{-1}.s^{-1}$. On sait que contrairement à ce qui se passe dans l'eau, la réaction de 2ème ordre $\bar{e}_{am} + \bar{e}_{am}$ ne peut pas se produire. Par contre l'espèce qui est en abondance comparable à $\bar{e}_{am}$ est le radical NH_2 ($G_{NH_2} = 3,2$ et $G_{\bar{e}_{am}} = 3,0$). De plus on peut penser que la réactivité entre $\bar{e}_{am}$ réducteur et NH_2 oxydant est très grande, si bien que la décroissance de $\bar{e}_{am}$ peut être attribuée à : $\bar{e}_{am} + NH_2 \rightarrow NH_2^-$ (1)

Les cinétiques que nous trouvons sont un peu plus lentes que précédemment, mais bien reproductibles. Ici non plus nous n'avons observé aucune croissance d'une absorption nouvelle vers λ = 300-350 nm, correspondant à l'ion NH_2^- formé dans cette réaction. La seule hypothèse possible dans ce cas est que NH_2^- est consommé au fur et à mesure de sa formation, par exemple avec le cation NH_4^+ dont le rendement est le même que $G_{\bar{e}_{am}}$ et donc G_{NH_2}.

Les cinétiques de décroissance des espèces X et Y diffèrent peu, bien que la cinétique de décroissance à temps long de l'espèce absorbant à 350 nm soit légèrement plus rapide.

3-2 - RADIOLYSE PULSEE DE NH_3 liq A -50°C EN PRESENCE DE METAL ALCALIN

Comme on vient de le voir, l'observation des spectres transitoires dans le solvant pur seul ne permet pas de répondre à toutes les questions en suspens. On ne peut attribuer à certaines espèces des bandes d'absorption inconnues qu'à la condition de pouvoir observer leur évolution en présence de solutés susceptibles de donner des réactions caractéristiques.

L'exemple des solutions de SCN^- a montré la difficulté de trouver des réactions de capture caractérisées sans ambiguïté. Dans l'étude des solutions de Cu^{++} /29//61/, il a été montré que les espèces correspondant aux bandes X et Y ne réagissaient pas avec Cu^{++}, ce qui donnait à penser qu'elles avaient des propriétés oxydantes. La plupart des cations métalliques qui pourraient réagir avec elles présentent eux-mêmes des spectres d'absorption dans l'U.V. /29/ comme ce fut le cas pour le couple Cu^+-Cu^{2+}.

C'est pourquoi nous avons été amenés à utiliser comme soluté réducteur le métal Na, qui donne $\bar{e}_{am}$ et Na^+ dont le spectre est bien connu et dont le rôle a déjà été étudié en radiolyse stationnaire où on a pu conclure qu'il captait NH_2 et ^TNH /42//61/. Le produit de cette capture doit être NH_2^- dont on connait aussi les caractéristiques spectrales. L'influence sur les spectres et les cinétiques de $\bar{e}_{am}$ ajouté en excès doit donc révéler si les bandes non identifiées appartiennent à NH_2 et ^TNH . Puis elle doit permettre de déterminer, d'après la cinétique de disparition de $\bar{e}_{am}$, la constante de vitesse $k_{\bar{e}_{am}+NH_2}$ qu'il est nécessaire de connaître pour apprécier l'importance de la recombinaison radicalaire au cours de la diffusion.

Quelques observations en radiolyse pulsée de solutions de métal ont été publiées par Dye et al. /20/, mais elles étaient limitées au domaine infra-rouge, c'est-à-dire au sort de $\bar{e}_{am}$. Nous nous proposons d'examiner au contraire en détail le domaine U.V. où se trouvent les bandes X et Y et où l'on attend l'apparition de la bande de NH_2.

3-2-1 - Evolution cinétique des spectres d'absorption

L'absorption du soluté, ici le métal alcalin à la concentration de $\sim 3{,}2.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1}, limite les observations au domaine 270-700 nm. La figure (III.13) représente les spectres d'absorption transitoires à différents temps et la figure (III.14 présente les variations cinétiques de la densité optique à différentes longueurs d'ondes caractéristiques, notamment à 650 nm où seul $\bar{e}_{am}$ absorbe, à 330 nm qui correspond au maximum de la bande nouvelle formée entre 3 et 400 ns, et à 280 nm où l'absorption est toujours décroissante.

En fin d'impulsion, les points expérimentaux se situent avec une bonne précision le long du spectre transitoire déjà obtenu en milieu pur (Fig III.13 courbe en trait plein). Les processus à temps court (< 3 ns) sont donc essentiellement les mêmes qu'en milieu pur.

Après l'impulsion, la densité optique dans l'infrarouge décroit très rapidement (Fig. III.13 courbe a) et à partir de 200 ns le milieu devient plus transparent (OD < 0), enfin la densité optique reste constante après 500 ns.

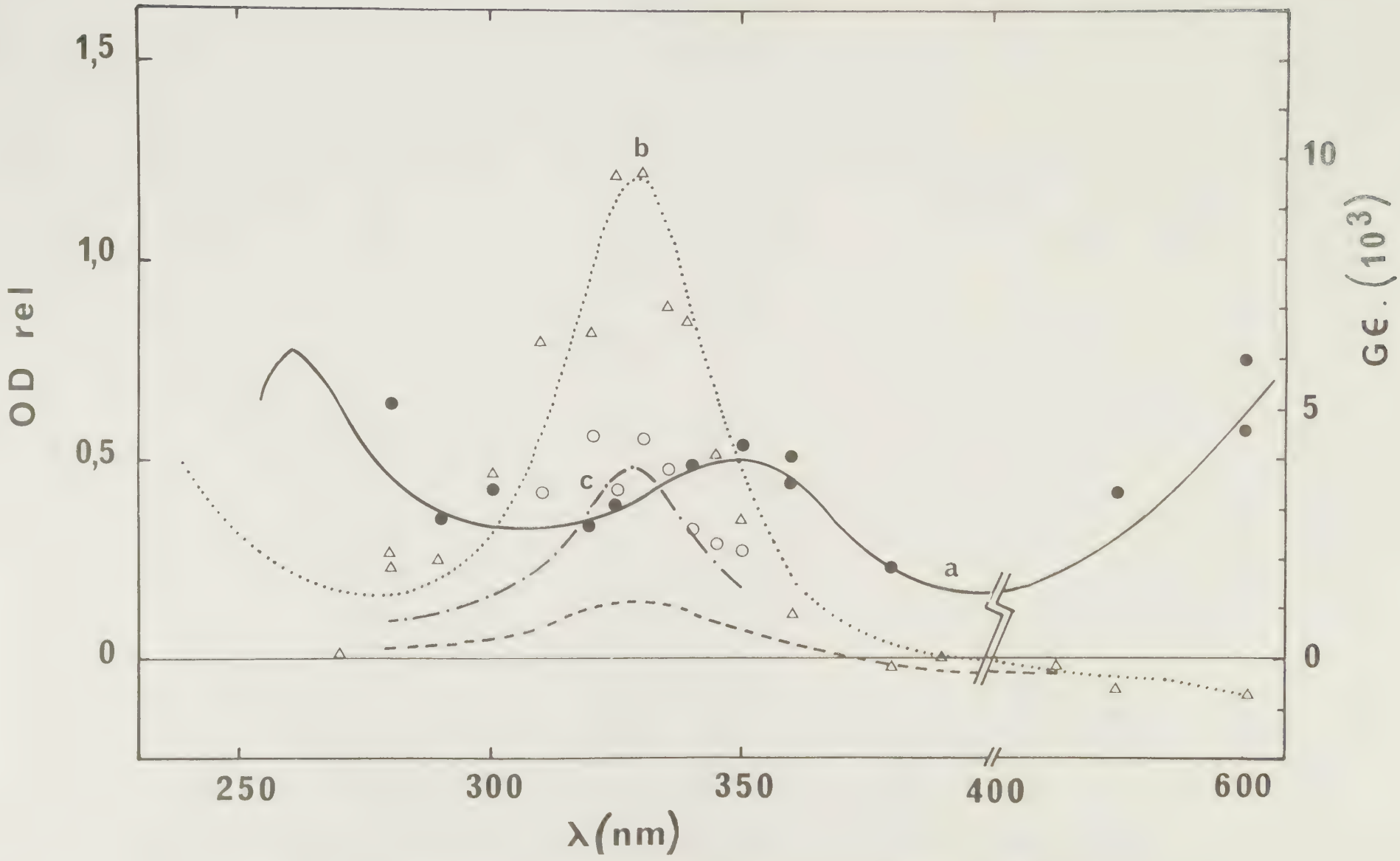


FIGURE III.13 - Evolution cinétique des spectres d'absorption transitoires de NH_3 liq + Na à -50°C

● : fin d'impulsion ; \ : t = 200 ns ; ○ : t = 8 µs ; ——— : t → ∞

Sur une moyenne d'un grand nombre de cinétiques, on trouve à = 500 à 700 nm :

$$\frac{|OD_\infty|}{|OD_{3ns}|} = 0,15.$$

Comme OD_{3ns} correspond à $G_{\bar{e}_{am}} = 3,0$, OD_∞ correspond à $G(-\bar{e}_{am}) = 0,45$. L'observation de la plus grande transmission du milieu après irradiation a déjà été constatée en radiolyse stationnaire /42/ et en radiolyse pulsée par Dye et al. /20/. Corrélativement on voit apparaître dans l'U.V. (Fig. III.13 courbe b)une absorption nouvelle dont le maximum est à 325-330 nm et dont la croissance est achevée elle aussi en 500 ns. Simultanément les bandes X et Y, dont les maxima étaient à 260 nm et 350 nm, ont décru, assez au moins pour ne plus se distinguer sur le spectre à t = 500 ns. Par exemple l'absorption à 280 nm (Fig.III 13 courbe c) décroît de moitié avant 500 ns, beaucoup plus vite qu'en milieu pur. A partir de 500 ns, les spectres n'évoluent que dans la région 270-400 nm. L'absorption due à $\bar{e}_{am}$ dans l'infra-rouge, et donc aussi sa composante U.V., ne varient plus. Le spectre avec le maximum à 330 nm décroît lentement en restant assez semblable à lui-même (Fig. III 13 t = 8 µs). On distingue deux étapes dans l'évolution :

- Dans la 1ère étape (t < 500 ns) l'électron réagit vite avec des espèces, dont celles qui absorbent à 260 nm et 350 nm, pour donner un produit absorbant à λ_{max} = 325-330 nm. Cette bande possède certaines caractéristiques de l'ion amidure (λ_{max} = 330 nm). Si NH_2^- était formé en quantité équivalente à la disparition de $\bar{e}_{am}$, suivant des correspondances déjà employées dans la décomposition thermique des solutions de métaux alcalins, on aurait :

$$G_{500ns}\varepsilon_{330}(NH_2^-) = \Delta G\varepsilon_{600}(\bar{e}_{am}) \times \frac{\varepsilon_{330}(NH_2^-)}{\varepsilon_{600}(\bar{e}_{am})} - G_{500ns}\varepsilon_{330nm}(\bar{e}_{am})$$

avec $\Delta G = G_{3ns}(\bar{e}_{am}) - G_{500ns}(-\bar{e}_{am})$

Le dernier terme représente la composante U.V. de $\bar{e}_{am}$ lorsque $t \to \infty$. On trouve que $G\varepsilon_{330}$(500 ns) devrait être de 10210, ce qui est à peine supérieur à la valeur observée à 330 nm.

On peut donc considérer que si la disparition de $\bar{e}_{am}$ à 600 nm était accompagnée d'une formation correspondante de NH_2^- ($G(NH_2^-) = 3,45$), l'espèce à 330 nm aurait effectivement le même coefficient d'extinction que NH_2^-. Les conséquences détaillées de cette hypothèse sur les spectres et les cinétiques seront examinées dans la discussion (§ B.3.1.) mais on peut déjà poser que :

$$\bar{e}_{am} + (R,R'...) \rightarrow NH_2^-$$

étant bien entendu que les radicaux capables de donner NH_2^- sont NH_2 ou ^TNH .

- Dans la deuxième étape il s'agirait de la disparition de NH_2^-. La réaction la plus probable déjà suggérée en milieu pur est la neutralisation avec NH_4^+ dont le rendement est le même que celui de $\bar{e}_{am}$:

$$G(NH_4^+) = G(\bar{e}_{am}) = 3,0$$

$$NH_2^- + NH_4^+ \rightarrow 2NH_3 \qquad (15)$$

En effet cette étape ne concerne pas $\bar{e}_{am}$ dont l'absorption est constante. D'autre part la variation de OD entre 500 ns et la valeur asymptotique $OD_{330}(\infty)$ correspondrait bien à $\Delta G(NH_2^-) \simeq 3,0$.

3-2-2 - Cinétiques et constantes de vitesse

- Dans la 1ère étape (3-500 ns), les cinétiques rapides de déclin de OD à 650 nm, de croissance de OD à 330 nm, et de décroissance de OD à 280 nm sont toutes de pseudo premier ordre. Elles sont représentées en coordonnées normales sur la figure (III14), mais $\log[\bar{O}D_{650}(500ns)+OD_{650}(t)]$ $\log[\bar{O}D_{330}(500ns) - OD_{330}(t)]$ et $\log[\bar{O}D_{280}(500ns) - OD_{280}(t)]$ varient proportionnellement au temps t avec la même pente k_{obs}.
Cette étude cinétique diffère un peu des observations habituelles où un capteur en excès est ajouté et où l'on observe la consommation de l'espèce transitoire. Ici le soluté en excès est $\bar{e}_{am}$, produit par dissolution du métal Na et on observe la disparition du capteur lui-même.

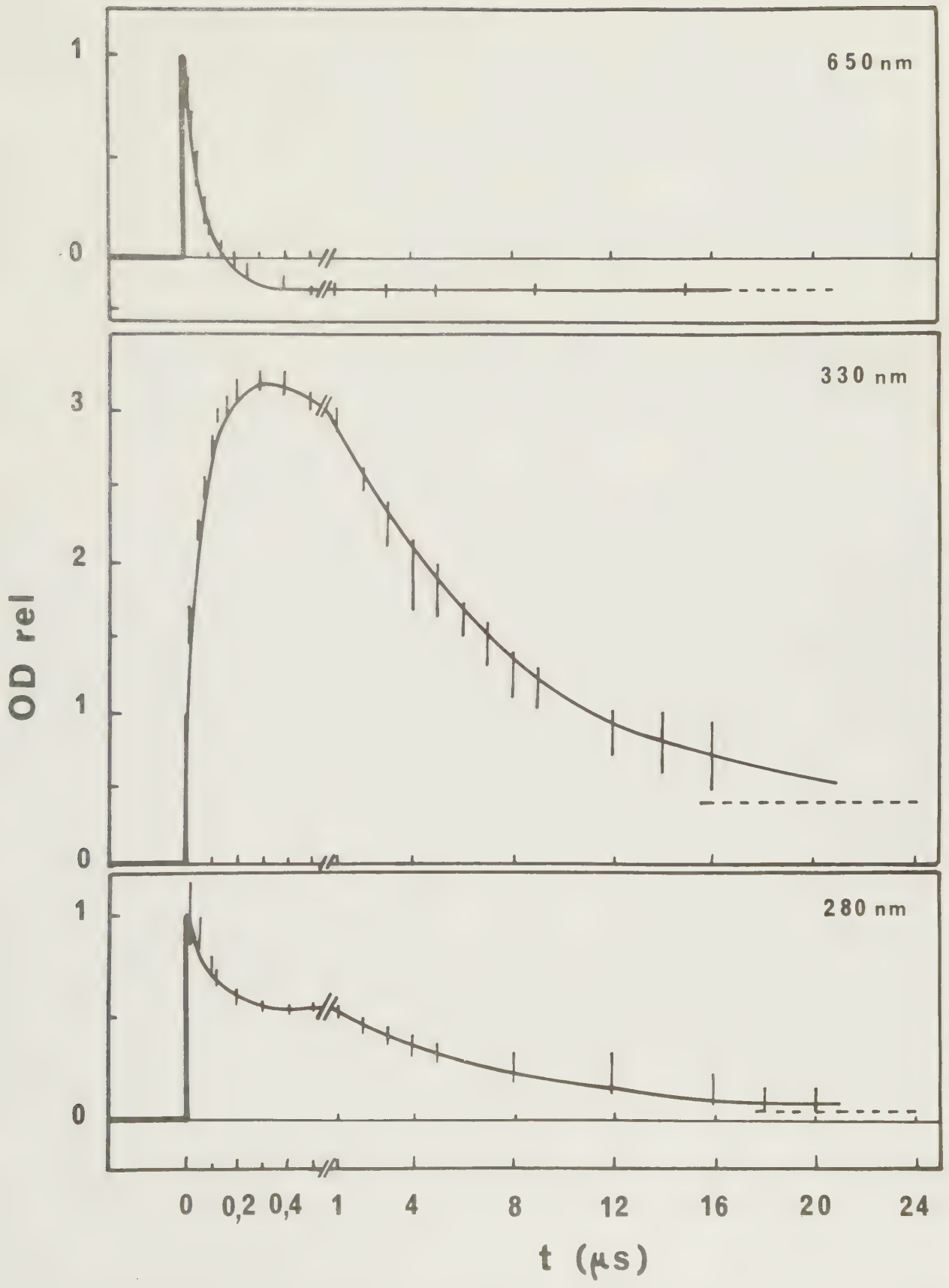


FIGURE III.14 - Variations cinétiques de la densité optique à différentes longueurs d'onde de NH_3 liq irradié en présence de $\bar{e}_{am}$

Sa concentration est de $3,2.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1} pour les résultats présentés sur les Fig. (III 13)et(III 14)et $k_{obs} = (1,28 \pm 0,1).10^{7}.s^{-1}$. On obtient la même valeur pour les absorptions dans l'U.V. où les cinétiques résultent de la consommation des espèces X et Y et de l'apparition de NH_2^-.

Nous avons étudié aussi quelques cinétiques de décroissance de $\bar{e}_{am}$ dans une solution plus concentrée $[\bar{e}_{am}] = 4,3.10^{-4}$.mol.$\ell^{-1}$ qui conduit à $k_{obs} = (1,95 \pm 0,35).10^{7}.s^{-1}$.

La concentration effective de $\bar{e}_{am}$ dans chacun des cas est en fin d'impulsion la somme des concentrations de $\bar{e}_{am}$ ajouté et radiolytique. Sachant que $[\bar{e}_{am}]_{rad} = 0,75.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1} on peut calculer les constantes de second ordre : $k = \dfrac{k_{obs}}{[\bar{e}_{am}]_{tot}}$.

Soit $k = 3,3.10^{10}$ ℓ.mol^{-1}.s^{-1} et $3,85.10^{10}$ ℓ.mol^{-1}.s^{-1} pour les 2 séries d'expériences. Après avoir inclus l'incertitude sur les concentrations, nous retiendrons : $k = (3,5 \pm 1).10^{10}$ ℓ.mol^{-1}.s^{-1}. On trouve la même constante de second ordre dans le solvant pur pour la décroissance de $\bar{e}_{am}$ dont la concentration initiale est $0,75.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1}. C'est une vérification qui confirme que l'addition de $\bar{e}_{am}$ a pour résultat d'accélérer la réaction qui existait en milieu pur mais que le mécanisme n'est pas modifié.

- Dans la deuxième étape des cinétiques (t > 500 ns), la décroissance à 330 nm et 280 nm (Fig. b et c) est de pseudo premier ordre également, mais le temps de demi-vie est beaucoup plus long. De la pente des droites $\log(OD_t - OD_\infty) = f(t)$ on trouve $k_{obs} = 1,4.10^{5}$ s^{-1} ou $t_{1/2} = 5$ µs.

Dans la réaction $NH_2^- + NH_4^+ \rightarrow 2NH_3$(15) supposée plus haut pour cette étape, l'ion amidure NH_2^- est en excès, car il est non seulement formé par les réactions de $\bar{e}_{am}$ avec les radicaux, mais aussi par décomposition thermique lente des solutions de Na. On estime sa concentration totale à $[NH_2^-] \simeq 2,10^{-4}$ mol^{-1}.

D'où : $k_{exp}(NH_4^+ + NH_2^-) = 7.10^{8}$ ℓ.mol^{-1}.s^{-1}.

Cette valeur est faible puisqu'il s'agirait de la réaction entre deux ions de signe opposé. La constante de vitesse limitée par la diffusion s'écrit :

$$k_{diff} = \frac{4\pi r\ \mathcal{D}.\mathcal{N}}{10^3} \left\{ \frac{e^2}{rdkT} \Big/ \exp \frac{e^2}{rdkT} - 1 \right\} \qquad (1)$$

avec $\mathcal{D}$ = coefficient de diffusion mutuelle

$\mathcal{N}$ = nombre d'Avogadro

Si nous prenons r = 4 Å pour rayon de réaction, et pour valeurs des mobilités des ions NH_4^+ /67/ et NH_2^- /68/ : $\mu(NH_4^+) = 1{,}48.10^{-3}\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$ et $\mu(NH_2^-) = 1{,}72.10^{-3}\ cm^2.V^{-1}.s^{-1}$, d'où $\mathcal{D}(NH_4^+) = 3{,}70.10^{-5}\ cm^2\ s^{-1}$ $\mathcal{D}(NH_2^-) = 4{,}30.10^{-5}\ cm^2 s^{-1}$ on trouve la valeur calculée : $k_{diff} = 2.10^{11}\ 1\ mol^{-1} s^{-1}$

On peut se demander si la réaction est efficace à chaque rencontre ou bien si nous avons minimisé l'influence de réactions très rapides d'appariements limitées par la diffusion :

$$NH_2^- + Na^+ \rightarrow (NH_2^-, Na^+)$$

$$NH_4^+ + \bar{e}_{am} \rightarrow (NH_4^+, \bar{e}_{am})$$

Dans le second cas la réaction (15) se produirait entre espèces contenues dans des agrégats neutres et la limite de diffusion serait égale au premier facteur de la relation (1) : $k_{diff} = 2.10^{10}\ 1.mol^{-1}.s^{-1}$

Mais la valeur trouvée $k_{exp} = 7.10^8\ \ell.mol^{-1}.s^{-1}$ est bien inférieure à cela : nous pensons que la réaction n'est pas non plus efficace à chaque rencontre, comme c'est le cas pour la réaction $NH_4^+ + \bar{e}_{am}$.

3-3 - RADIOLYSE PULSEE DE NH_3 liq EN PRESENCE D'ALCOOLATE

Nous avons étudié par radiolyse pulsée à -50°C une solution d'ammoniac liquide en présence d'alcoolate de potassium ($CH_3CH_2O^-$,K^+) afin d'observer la formation éventuelle d'un surplus en électrons solvatés. On sait aussi que l'alcool est un capteur efficace de radicaux oxydants.

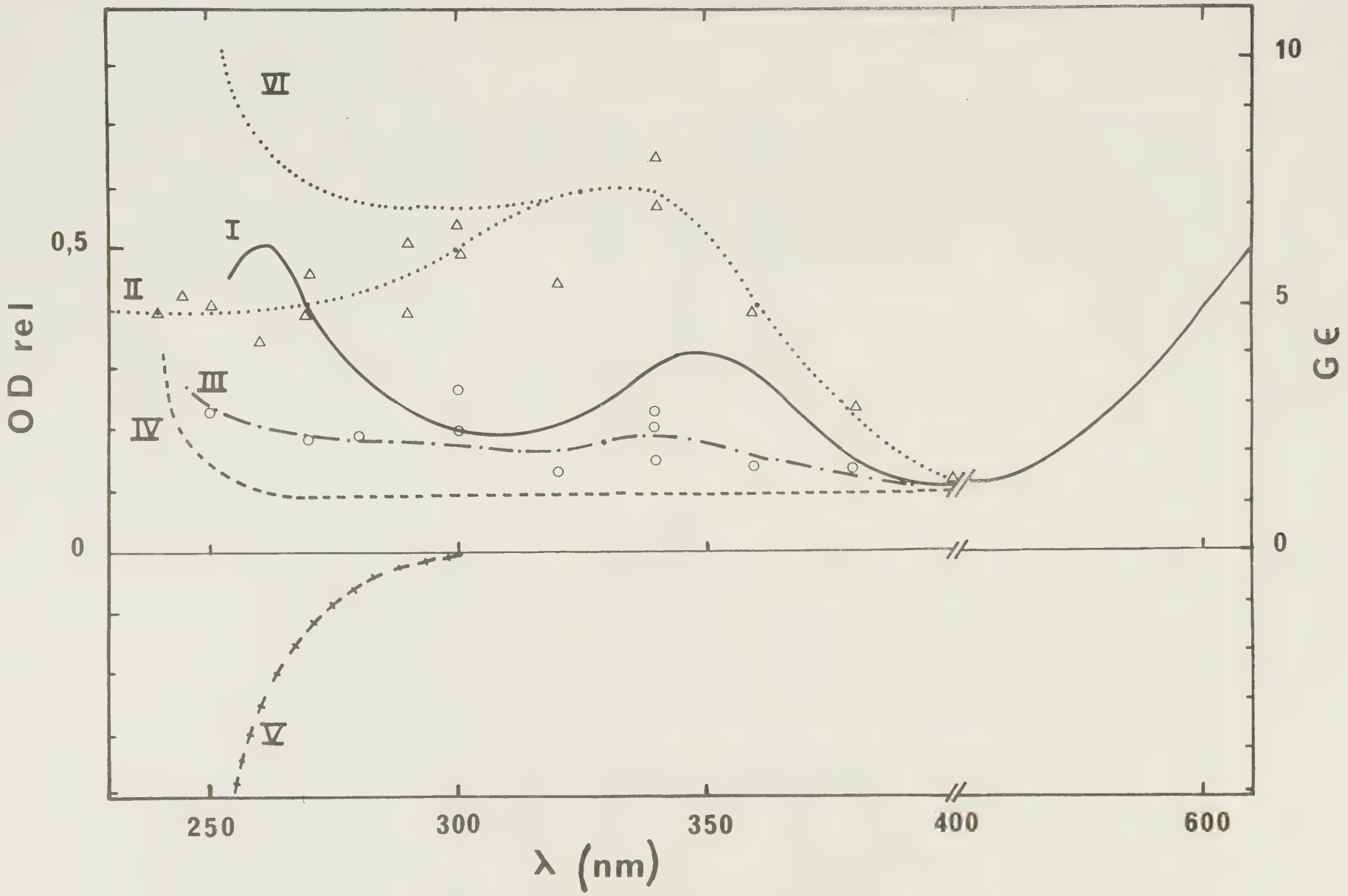


Fig III 15 : Spectres d'absorption transitoires obtenus dans $NH_{3\ liq}$ à -50°C en présence d'alcoolate de potassium. I : fin d'impulsion - II : t = 200 ns - III : t = 10 s - IV : absorption de e^-_{am} - V : absorption de CH_3CH_2O - VI : II - V

3-3-1 - Analyse du spectre d'absorption : (Fig III.15)

En fin d'impulsion, comme dans le milieu pur nous observons dans la région U.V. deux bandes d'absorption mais les points expérimentaux sont entachés d'une certaine incertitude du fait de l'absorption intense de $CH_3CH_2O^-$ dans l'U.V. Nous avons représenté en tirets le spectre dû à $\bar{e}_{am}$ (courbe IV).

A t = 200 ns le spectre présente une bande d'absorption large avec un maximum vers 330 nm avec une valeur de $G\varepsilon = 6.10^3$ (courbe II). L'absorption de l'électron ammonié reste constante depuis 3 ns jusqu'à 16 µs. Enfin à t = 10 µs l'absorption vers 330 nm a diminué (courbe III) mais il reste néanmoins une absorption résiduelle qui est pour une bonne part la composante U.V. du spectre de $\bar{e}_{am}$. Nous supposons que l'absorption vers 330 nm est due à un radical anion R^- formé par réaction de l'alcoolate avec les radicaux oxydants qui attaquent un atome H placé en position α selon les réactions :

$$CH_3CH_2O^- + NH_2^{\cdot} \rightarrow NH_3 + CH_3\dot{C}HO^- \qquad (16)$$

et

$$CH_3CH_2O^- + {}^{T}NH^{\cdot\cdot} \rightarrow NH_2^{\cdot} + CH_3\dot{C}HO^- \qquad (17)$$

$CH_3\dot{C}HO^-$ est la forme basique du radical hydroxyéthylqui a déjà été observée en milieu éthanol. Dans l'U.V. au delà de 300 nm, se superposent la formation du nouveau radical et la décroissance de l'alcoolate (courbe V). Pour tenir compte de la consommation de l'ion alcoolate, la densité optique à t = 200 ns doit être corrigée entre 250 et 300 nm et le spectre corrigé correspond à la courbe VI (= courbe II- courbeV). L'étude d'alcools en solution aqueuse basique ou de l'éthanol basique /69/, montre l'existence de spectres d'absorption transitoires dans l'ultraviolet attribués au radical anion basique $CH_3\dot{C}HO^-$ et de forme identique à celle obtenue ici.

Nous concluons que le spectre observé dans NH_3 à 200 ns est bien celui de $CH_3\dot{C}HO^-$. L'alcool et l'ion alcoolate sont connus dans d'autres

solvants aussi pour réagir avec les radicaux oxydants et pour donner le radical hydroxyéthyl neutre ou basique. Il est certain en tous cas qu'ils ne réagissent pas avec $\bar{e}_{am}$, ce qui se trouve confirmé ici encore par la valeur constante de $OD_{\bar{e}_{am}}$ pendant des dizaines de microsecondes et des minutes en radiolyse stationnaire . D'autre part $\bar{e}_{am}$ ne réagit plus du tout avec les radicaux après 3 ns: ceci suppose la capture totale par $CH_3CH_2O^-$ de tous les radicaux NH_2 et NH :

$$G(CH_3\dot{C}HO^-) = G(-CH_3CH_2O^-) = G_{NH_2} + 2G_{NH} = 3,45.$$

Comme à λ = 330 nm, $G\varepsilon_{max} = 6.10^3$, on a $\varepsilon_{330} = 1,75.10^3$ $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$. Dans d'autres solvants /69/ le coefficient d'extinction du radical $CH_3\dot{C}HO^-$ est très proche, $\varepsilon = 2.10^3$ $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$. Ceci serait une confirmation indirecte que la bande observée de CH_3CHO^- correspond à la capture totale de NH_2 et NH . Remarquons que, simultanément, les bandes X et Y attribuées à ces deux radicaux dans le précédent paragraphe ne sont plus visibles à 200 ns.

A temps plus long le radical présent disparaitrait par dimérisation avec peut-être certaines réactions de réarrangement :

$$2CH_3\dot{C}HO^- \rightarrow \begin{matrix} CH_2CH_2O^- \\ | \\ CH_2CH_2O^- \end{matrix} \xrightarrow[CH_3CH_2OH]{NH_3} \begin{matrix} CH_2CH_2OH \\ | \\ CH_2CH_2OH \end{matrix} + 2RO^-$$

La cinétique de décroissance de la bande de $CH_3\dot{C}HO^-$ suit une loi de 2ème ordre en effet, mais celle-ci n'est pas suivie de la même façon vers 250-300 nm. Comme dans cette région RO^- absorbe aussi, les lois de variation sont plus complexes.

3-3-2 - $G_{3ns}(\bar{e}_{solv})$

D'après une mesure dosimétrique, l'absorption de $\bar{e}_{am}$ en fin d'impulsion est identique à celle observée en milieu pur à la précision des mesures près. Il ne se forme donc pas d'électrons ammoniés supplémentaires en milieu basique à -50°C, de même que nous l'avons observé en radiolyse stationnaire à basse température.

B - DISCUSSION

Nous allons d'abord examiner l'ensemble des résultats sur les rendements primaires et sur le spectre associé à $\bar{e}_{am}$ avant d'en venir à l'interprétation des résultats de la radiolyse pulsée qui utilise les conclusions des premiers.

1 - RENDEMENTS PRIMAIRES MOLECULAIRES ET RADICALAIRES

1-1 - RAPPEL DE QUELQUES TRAVAUX ANTERIEURS A 20°C

Le rendement primaire en hydrogène moléculaire a été déterminé par la mesure de $G(H_2)$ en présence de capteurs des atomes H et des électrons destinés à empêcher toute formation secondaire de H_2 (Tableau III.4, groupe S_1). Il a été trouvé égal à : $G_{H_2} = 0,70$ à 20°C.

On admet que l'azote est un produit secondaire de dégradation de l'hydrazine, formé généralement par dismutation du radical N_2H_3 issu de l'attaque de N_2H_4 par les radicaux NH_2 et les atomes H :

$$NH_2 + N_2H_4 \rightarrow N_2H_3 + NH_3 \qquad (13)$$

$$2N_2H_3 \rightarrow N_2 + 2NH_3 \qquad (4\ )$$

L'étude des solutions de sodium a permis de montrer l'origine double de l'hydrazine : en effet en présence de $\bar{e}_{am}$, qui joue le rôle d'un capteur très réducteur, le rendement en hydrazine est partiellement abaissé. Le rendement résiduel $G_{N_2H_4} = 0,30$ est considéré comme le rendement primaire et provient de réactions (groupe S_3 du tableau III.4) très rapides à l'intérieur des zones d'absorption de l'énergie. En milieu pur ou en solution non réductrice (groupes S_1 et S_2 du tableau III.4), on mesure un rendement supplémentaire d'hydrazine provenant de la réaction lente (2') du tableau (III.1)

$$T_{NH} + NH_3 \rightarrow N_2H_4 \qquad (2')$$

On en déduit : $G_{T_{NH}} = 0,34$.

Réactions du Soluté S_i	Nature des solutés S_i	$G(H_2)$	$G(N_2)$	$G(N_2H_4)$	G(soluté)	Conclusions	Références
MILIEU PUR		0,85±0,02	0,23±0,02	0,18±0,02	0	$G_{N_2H_4} + G_{T_{NH}} = 0,64$	/39 / / 41-44/
$S_1 + \begin{cases} \bar{e}_s \\ H \end{cases} \rightarrow H_2$	N_2O	0,70		0			/39 /
	Ag^+	0,70	0,65	0	$G(-Ag^+) = 2,45$	$G_{H_2} = 0,70$	/49 /
	Cu^{++}	0,70	0,65	0	$G(-Cu^{++}) = 2,50$	$G_{N_2H_4} + G_{T_{NH}} = 0,64$	/49 /
$S_2 + H \rightarrow H_2$	CH_3CH_2OH	1,10±0,10	0,05± 0,01	0,60± 0,02		$G_H = 0,40 \pm 0,10$	/43 /
$S_3 + R \rightarrow$	NH_2^- (présence d'H_2)		0,07± 0,01	0,52± 0,02	$G(\bar{e}_{am}) = 4,5$	$G_{\bar{e}_{am}} + G_H + G_{NH_2} = 4,5$ $G_{\bar{e}_{am}} = 1,9$ $G_{NH_2} = 2,3$	/51 /
	Na ($\bar{e}_{am}$)	0,86	0	0,30	$G(-\bar{e}_{am}) = 0,94$	$G_{N_2H_4} = 0,35 \pm 0,05$	/42 //41 /
	Cu^+	1,20	0,40	0		$G_{T_{NH}} = 0,30 \pm 0,05$	/61 /
	SCN^-	0,85±0,02	0,23±0,03	0,07±0,02	G(éq.ox .)=0,18		présent travail
$S_4 + R \rightarrow$ $S_4 \begin{cases} H \\ \bar{e}_{am} \end{cases} \rightarrow H_2$	Cr^{3+}	0,66±0,04	0,10±0,02	0,44±0,03	G(éq.ox) = 0,13	$G_{H_2} = 0,70$	présent travail

TABLEAU III.4 - Rendement des produits stables dans la radiolyse stationnaire à 20°C de NH_3 liq pur et en présence de solutés (Dose $\sim 10^{19}$ eV.ml^{-1})

Réactions	Nature des solutés	$G(H_2)$	$G(N_2)$	$G(N_2H_4)$	G(soluté)	Conclusions	Références
MILIEU PUR		0,61±0,02	0,11±0,01	0,305±0,01		$G_{N_2H_4} + G_{T_{NH}} = 0,53$	présent travail
$S_1 \xrightarrow{+ \bar{e}_s \; + H} H_2$	Cu^{++}	0,55±0,01				$G_{H_2} = 0,56 \pm 0,02$	/61/
$S_2 + H \rightarrow H_2$	N_2H_4 (forte dose, solvant pur)	0,74±0,03	0,18 ± 0,01	0,26 ± 0,03		$G_{H_2} + G_H = 0,74$ $G_H = 0,18±0,05$	présent travail
$S_3 + R \rightarrow$	Na ($\bar{e}_{am}$)		0,03	0,33±0,04		$G_{N_2H_4} = 0,40±0,06$ $G_{T_{NH}} = 0,13±0,03$	/61/
	Cu^+	0,57	0,10	0,53±0,04	$G(Cu^{2+}) = 0,22$	$G_{H_2} = 0,56 \pm 0,02$	/61/

TABLEAU III.8

Rendement des produits stables dans la radiolyse stationnaire à -50°C de NH_3 liq pur et en présence de solutés. (dose $\sim 10^{19}$ eV.ml^{-1})

1-2 - RENDEMENTS A BASSE TEMPERATURE (-50°C)

1-2-1 - Espèces primaires réductrices

Le rendement en hydrogène moléculaire primaire G_{H_2} a été déterminé dans les solutions de Cu^{++}, soluté qui capte les électrons ammoniés et les atomes H sans former d'hydrogène supplémentaire, comme cela a été montré à 20°C /49/. Delcourt et al. /61/ ont trouvé à -50°C : $G_{H_2} = 0,56$ (Tableau III.8).

Nous obtenons dans le milieu pur à forte dose, où la concentration en hydrazine est devenue élevée, un rendement en hydrogène constant $G(H_2) = 0,74 \pm 0,03$. Si tous les atomes H ont réagi avec N_2H_4 (réaction 3), comme nous l'admettons compte-tenu de la concentration très élevée de N_2H_4 (10^{-2} mol.ℓ^{-1}), le rendement mesuré représente la somme : $G_{H_2} + G_H$. Comme $G_{H_2} = 0,56 \pm 0,02$, nous en déduisons : $G_H = 0,18 \pm 0,05$.

1-2-2 - Espèces primaires oxydantes

D'autre part, d'après les rendements à faible dose dans le milieu pur (Tableau III.8), $G(N_2H_4) = 0,30 \pm 0,01$ et $G(N_2) = 0,11 \pm 0,01$. En admettant, comme à 20°C, que l'azote provient de deux molécules d'hydrazine, on trouve $G(N_2H_4) + 2G(N_2) = 0,53 \pm 0,04$ qui correspond à un rendement global de l'hydrazine. Celle-ci peut avoir une origine primaire, c'est-à-dire être formée très tôt dans les zones privilégiées de l'absorption du rayonnement, ou une origine secondaire s'il s'agit de l'insertion du triplet de NH dans la molécule d'ammoniac (réaction 2')

En présence de Cu^+ ou $\bar{e}_{am}$ qui captent les radicaux ^TNH précurseurs d'une partie de l'hydrazine, il a été obtenu $G_{N_2H_4} = 0,40 \pm 0,05$ /61/. Nous déduisons donc de ce rendement et de nos résultats :
$G_{T_{NH}} = 0,53 - 0,40 = 0,13 \pm 0,03$ à -50°C.

Les études de radiolyse pulsée ont montré que le rendement en électrons ammoniés à -50°C est : $G_{\bar{e}_{am}} = 3,0$ /15/. L'équation du bilan :

$$2G_{H_2} + G_H + G_{\bar{e}_{am}} = 2G_{N_2H_4} + 2G_{T_{NH}} + G_{NH_2}$$

REACTIONS	θ = -50°C	θ = 20°C
$NH_3 \longmapsto NH_4^+$, $\bar{e}_{am}$, ^TNH, NH_2, H, H_2, N_2H_4 (O)	$G_{H_2} = 0,56$; $G_H = 0,18$; $G_{\bar{e}_{am}} = G_{NH_4^+} = 3,0$; $G_{N_2H_4} = 0,40$; $G_{T_{NH}} = 0,13$; $G_{NH_2} = 3,24$	$G_{H_2} = 0,70$; $G_H = 0,30$; $G_{\bar{e}_{am}} = G_{NH_4^+} = 3,0$ $G_{N_2H_4} = 0,30$; $G_{T_{NH}} = 0,34$; $G_{NH_2} = 3,42$
	$G_{-50°C}$	$G_{+20°C}$
$^TNH + NH_3 \rightarrow N_2H_4$ (2')	0,13	0,34
$N_2H_4 + H \rightarrow N_2H_3 + H_2$ (3)	0,07	0,17
$N_2H_4 + NH_2 \rightarrow N_2H_3 + NH_3$ (13)	0,11	0,29
$2N_2H_3 \rightarrow N_2 + 2NH_3$ (4)	0,11	0,23
$NH_2 + \bar{e}_{am} \rightarrow NH_2^-$ (1)	3,0	3,0
$NH_2 + H \rightarrow NH_3$ (21)	0,10	0,13
$NH_2^- + NH_4^+ \rightarrow 2NH_3$ (15)	3,0	3,0
<u>On trouve bien</u> :	$G(H_2) = G_{H_2} + G(3) = 0,63$ $G(N_2) = \frac{G(13) + G(4)}{2} = 0,11$ $G(N_2H_4) = G_{N_2H_4} + G_{T_{NH}} - G(3) - G(13)$ $= 0,30$	$G(H_2) = G_{H_2} + G(3) = 0,87$ $G(N_2) = \frac{G(13) + G(4)}{2} = 0,23$ $G(N_2H_4) = G_{N_2H_4} + G_{T_{NH}} - G(3) - G(13)$ $= 0,18$

TABLEAUX III.9 et 10

permet donc de déduire le dernier rendement inconnu des espèces primaires de la réaction (O) (tableau III.1) : $G_{NH_2\cdot} = 3,2\pm0,15$.

Les rendements de toutes les espèces primaires figurant dans la réaction globale (O) ont ainsi pu être déterminés à -50°C. Ils permettent par exemple dans le cas du milieu pur d'évaluer les différentes voies du mécanisme conduisant aux produits stables que nous avons résumées dans les tableaux III. 9 et III. 10.

2 - STRUCTURE ET PROPRIETES OPTIQUES DE L'ELECTRON SOLVATE

La compréhension et l'interprétation des résultats obtenus dans les solutions de métaux alcalins dans NH_3 supposent une certaine approche des conceptions généralement admises par les théoriciens en ce qui concerne les interactions d'un électron solvaté avec le milieu environnant.

La première partie de ce chapitre ne prétend pas présenter d'une manière exhaustive ces conceptions. D'ailleurs la question n'est que partiellement résolue à ce jour. Nous donnerons plutôt un aperçu des principaux modèles proposés qui ont influencé le développement ultérieur des concepts ainsi que leurs implications, concernant particulièrement les propriétés spectrales de l'électron solvaté qui interviennent le plus dans notre travail.

2-1 - RAPPEL BIBLIOGRAPHIQUE

L'électron solvaté a été mis en évidence dans la radiolyse pulsée de l'eau en 1962 par Hart et Boag /70 /. Son existence avait été longtemps controversée en chimie des radiations même après que Platzman / 71/ en 1953 ait montré théoriquement la stabilisation d'un électron par sa solvatation. Jusqu'en 1962 on avait seulement observé des électrons solvatés stables par dissolution de métaux alcalins dans les amines et il fallut plusieurs travaux /35//36/ comparant les propriétés de l'électron solvaté formé par cette méthode ou par radiolyse pulsée pour se convaincre de l'identité des espèces. Le développement des techniques impulsionnelles - radiolyse pulsée, photolyse éclair - permirent de montrer le phénomène général de la solva-

tation de l'électron dans des solvants aussi différents que les alcools, les amines, les éthers...

Les électrons solvatés dans les divers milieux présentent de nombreuses propriétés communes, notamment les propriétés spectrales qui sont parmi les critères le plus souvent retenus pour juger de la validité des modèles. Le spectre de $\bar{e}_{solv}$ se compose d'une très large bande dont le maximum est situé dans le visible (eau, alcools) ou le proche infra-rouge (amines, éthers, hydrocarbures) (voir tableau IV.3). Elle est dissymétrique et se prolonge loin dans le visible et vers l'U.V. comme nous avons déjà pu le constater par exemple pour $\bar{e}_{am}$.

Un électron solvaté est un électron qui est stabilisé dans un puits de potentiel grâce à l'orientation des dipôles des molécules du milieu par rapport à sa charge. Sa formation suppose deux conditions :

- une réactivité chimique nulle ou suffisamment faible entre l'électron thermalisé et le solvant pour que la réaction n'entre pas en compétition avec la solvatation.

- une interaction physique assez importante entre l'électron et les molécules de solvant pour piéger celui-ci dans un puits de potentiel.

2-1-1 - Le modèle du polaron

Ce modèle supposait une polarisation électronique autour de l'électron solvaté en excès : l'électron serait piégé par la polarisation du milieu diélectrique induite par sa charge. Le modèle fut proposé au départ par Landau / 72/ dans le but d'expliquer la nature des centres F qui sont des électrons en excès dans un cristal irradié. Il fut ensuite appliqué aux électrons solvatés dans un liquide polaire, mais s'est rapidement révélé insuffisant car il s'est avéré que dans le liquide la solvatation de l'électron s'accompagne de la formation d'une cavité vide.

Ce modèle et ceux qui vont suivre ont été largement inspirés des modèles généraux de transfert de charge au solvant (CTTS), spécialement ceux étudiés dans le cas des halogénures.

2-1-2 - Le modèle de la cavité

Cette image de la cavité a été suscitée par des données expérimentales concernant l'expansion de volume de la solution par rapport à celui du solvant pur lorsqu'on y dissout des métaux alcalins. Dans le cas de NH_3 par exemple, l'expansion est causée essentiellement par la présence de $\bar{e}_{am}$ et non du cation alcalin. Elle correspond à une cavité de rayon moyen de 3 à 4 Å.

Alors que Landau /72/ considère l'électron du centre F comme ajouté au réseau sans déformation du cristal, le modèle proposé par Ogg /73/ supposait que l'électron était piégé dans une cavité formée par les molécules voisines. Il supposait que les molécules de NH_3 étaient réorientées et aussi qu'elles subissaient une répulsion causée par l'électron, qui creusait ainsi une cavité dans le liquide ; la taille de celle-ci était déterminée par l'équilibre entre l'énergie d'une particule dans une boite, l'énergie de polarisation et l'énergie nécessaire pour former la cavité.

L'électron serait piégé dans un puits de potentiel et la fonction d'onde $\Psi(r)$ associée à cet électron serait celle d'une particule dans une boite sphérique de rayon R_o :

$$\Psi(r) = \frac{1}{2\pi R_o} \sin\left(\frac{\pi R_o}{r}\right)$$

Ce traitement a conduit, en minimisant l'énergie, à estimer un rayon de cavité égal à 10 Å pour l'électron dans l'ammoniac liquide et une énergie de solution négative (E = -0,38 eV) ce qui appelait des modifications profondes. De plus le rayon de la cavité semblait sérieusement surestimé par rapport aux mesures d'expansion de volume.

2-1-3 - Le modèle continu

Jortner /74/ conjugue le modèle d'une cavité avec celui du polaron où les interactions s'étendent à l'infini. A partir d'une limite R_o représentant le rayon de la cavité, le potentiel V(r) est donné par une expression de la forme :

$$V(r) = -\frac{\beta e^2}{r} \quad \text{pour } r > R_o$$

avec $\beta = \frac{1}{d_{op}} - \frac{1}{d_{st}}$ où d_{op} = constante diélectrique optique
d_{st} = " " statique

A des distances relativement grandes de la cavité, le milieu peut être traité comme un diélectrique continu. Mais la différence la plus importante avec le modèle du polaron réside dans l'introduction d'un potentiel constant à l'intérieur de la cavité ($r < R_o$). Il est de la forme :

$$V(r) = -\frac{\beta e^2}{R_o} \quad \text{pour } r < R_o.$$

La taille de la cavité R_o est un paramètre ajusté pour rendre compte des données expérimentales et en particulier de l'énergie au maximum du spectre d'absorption. La taille de la cavité pour NH_3 a été ajustée à $R_o = 3{,}2$ Å. L'énergie de la transition $h\nu$ est égale à la différence entre les énergies des niveaux 1s et 2p ainsi appelés par référence au modèle hydrogénoïde :

$$h\nu = (E_{2p} + P_{2p}) - (E_{1s} + P_{1s})$$

E_{1s} et E_{2p} sont les énergies des niveaux dans le milieu supposé non polarisé et P_{1s} et P_{2p} sont les énergies de polarisation. Toutefois ce modèle s'est révélé d'application restreinte puïsqu'il ne pouvait être étendu au cas de l'électron hydraté. De plus il s'est montré incapable de prévoir les effets de pression ou de température sur la taille de la cavité puisque c'est un paramètre ajusté, et par conséquent de calculer le déplacement du maximum du spectre d'absorption en fonction de ces deux facteurs.

Il ne permet pas non plus d'expliquer certains autres aspects du spectre d'absorption de l'électron solvaté, en particulier la forme du spectre.

2-1-4 - Le modèle semi-continu /75/

Le modèle précédent a donc été modifié en supposant deux types d'interactions de l'électron avec le solvant : une première interaction avec un nombre fini N de molécules dans la première couche de solvatation, la seconde avec le reste du milieu supposé continu. Les dipôles des molécules sont considérés comme arrangés symétriquement autour de l'électron N = (4,6,8 ou 12). L'énergie totale dans l'état fondamental est composée de deux termes : l'énergie électronique E_e et l'énergie de réarrangement du milieu Em :

$$E_t = E_e + E_m$$

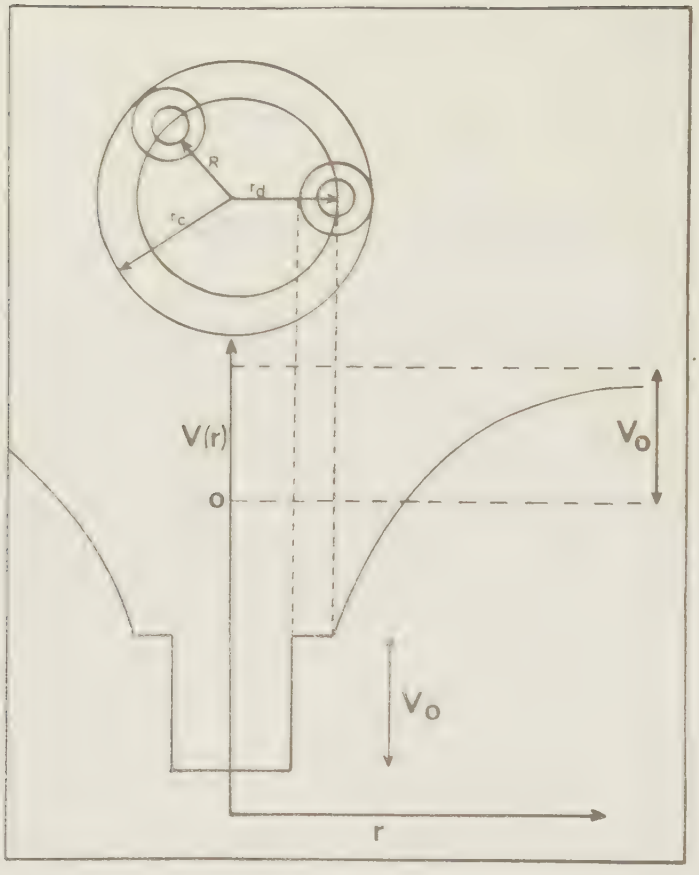
L'énergie électronique E_e comprend un terme de potentiel auquel seule contribue la fraction de la charge de l'électron en excès comprise dans la sphère de rayon r_d, un terme de potentiel pour les interactions répulsives du type répulsions hydrogène et répulsions dipôle-dipôle, et un terme de polarisation à grandes distances du type Landau c'est-à-dire $V(r) = -\frac{\beta e^2}{r}$.

Le potentiel est donc de la forme :

$$\begin{aligned} V(r) &= -\frac{N\mu_e}{r_d^2} - \frac{\beta e^2}{r_c} && 0 < r < R \\ &= -\frac{N\mu_e}{r_d^2} - \frac{\beta e^2}{r_c} + V_o && R < r < r_d \\ &= -\frac{\beta e^2}{r} + V_o && r_d < r \end{aligned}$$

où :

- $\mu = \mu_o \langle \cos\theta \rangle$ = moment total des dipôles
  et θ = angle entre le dipôle et le rayon vecteur
- $\beta = \frac{1}{d_{op}} - \frac{1}{d_{st}}$.
- V_o = différence d'énergie entre l'état quasi-libre de l'électron dans le milieu et de l'électron dans le vide.



Les différentes coordonnées sont définies comme suit :

r_d = distance du centre de la cavité au centre de la molécule de solvatation.
r_c = distance du centre de la cavité à la frontière du continuum.
r_v = rayon moyen de la cavité.
r_s = rayon effectif des molécules de solvant.

Ce modèle introduit deux paramètres qui sont le nombre N de molécules dans la première couche de coordination et le terme V_o, qui est l'énergie de l'électron quasi-libre dans le milieu.

Le terme V_o n'est pas connu expérimentalement. On admet que sa valeur est comprise entre -0,5 eV et +0,5 eV. L'énergie de réarrangement E_m comprend l'énergie nécessaire pour former la cavité, l'énergie de polarisation du milieu à grande distance, et les interactions dipôle-dipôle dans la première couche de solvatation.

Voyons comment les principales conclusions déduites de ces modèles, en particulier du modèle de Copeland, Kestner et Jortner /75/ coïncident avec les résultats expérimentaux. Le modèle /75/ aboutit à montrer l'existence

d'une cavité stable dans NH_3 avec un rayon de 1,7 à 2,2 Å. Les données d'expansion de volume s'expliquent en considérant que les molécules NH_3 sont orientées sous le champ de l'électron piégé ; les molécules de la première couche de solvatation se trouvent davantage séparées de "la masse" de la solution où la densité des molécules est plus importante. Les valeurs calculées de l'énergie de la transition 1s → 2p correspondent aux maxima de la bande d'absorption observée expérimentalement :

$$h\nu_{max} = E_{2p}(R_o) - E_{1s}(R_o)$$

Ces modèles / 75/ permettent de calculer les effets prévus de la température ou d'un champ électrique qui interviennent surtout sur le terme $\langle \cos \theta \rangle$, donc sur le moment des dipôles et on note des accords satisfaisants avec l'expérience. La variation de l'énergie de la transition provient d'un changement de l'orientation des dipôles et aussi des petites modifications des paramètres dans la masse du liquide.

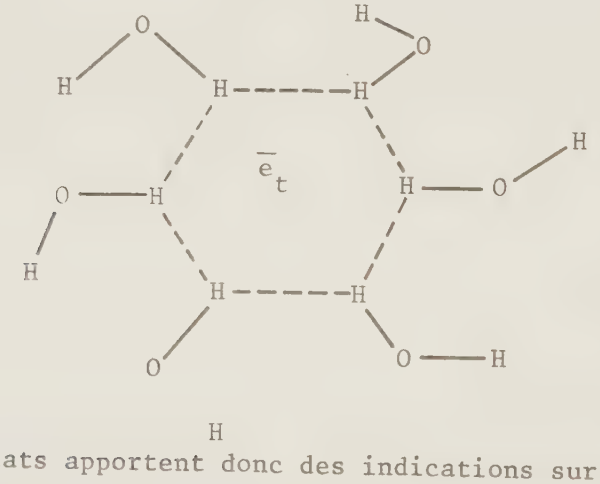
Le calcul des variations de $h\nu_{max}$ en fonction de la pression conduit également à un bon accord avec les résultats expérimentaux. Les effets dûs à la variation de pression sont presque complètement pris en compte par des variations dans la valeur de V_o et les changements des interactions dipôle-dipôle dans la première couche de solvatation qui entraînent une réduction de la taille de la cavité avec la pression. Les prédictions du modèle CKJ /75/ se sont révélées exactes dans le cas de l'électron ammonié et de l'électron hydraté /76/.

Néanmoins ces modèles ne permettent pas d'expliquer d'autres caractéristiques du spectre d'absorption, en particulier la valeur relativement importante de la largeur à mi-hauteur et aussi la forme du spectre. En effet, bien que certaines interprétations aient été proposées au sujet de la forme dissymétrique du spectre d'absorption, les modèles ne sont pas en mesure actuellement de l'expliquer. Le fait que les largeurs prévues à mi-hauteur soient beaucoup plus petites que les valeurs observées semblerait indiquer que la courbe expérimentale n'est pas seulement due à une simple transition.

On pense en particulier /76/ que la large bande d'absorption dissymétrique résulterait non seulement de la transition 1s-2p mais aussi de transitions vers des états supérieurs, et surtout vers le continuum en ce qui concerne la région étendue au visible où l'absorption de $\bar{e}_{solv}$ décroît très lentement avec l'énergie. La distinction entre les différentes transitions n'est pas précisément établie.

2-1-5 - Résultats récents de Kevan et interprétation

Bien que le modèle semi-continu /75/ donne de bonnes informations sur les niveaux d'énergie d'un électron piégé $\bar{e}_t$, il est plus imprécis sur le nombre de molécules de solvatation et sur leurs orientations. Mais d'après des résultats récents par étude R.P.E. de glaces alcalines 10 M NaOH irradiées, Kevan /77/ a pu proposer une microstructure de $\bar{e}_t$ dans son environnement. Les molécules d'eau seraient arrangées de telle sorte que les atomes H les plus proches de $\bar{e}_t$ forment un hexagone et que les liaisons O-H de molécules de solvatation de la première couche sont dirigées vers $\bar{e}_t$:



Ces résultats apportent donc des indications sur des paramètres antérieurement considérés globalement, soit N et cos θ. Ces précisions permettent de conduire plus loin la comparaison des propriétés avec les modèles théoriques sur la structure de $\bar{e}_t$ ou $\bar{e}_{solv}$.

En résumé, si les modèles semi-continus /75/ permettent d'expliquer un grand nombre de propriétés des électrons solvatés, ils demeurent cependant parfois limités. En particulier ils se sont révélés incapables d'expliquer

la forme dissymétrique et la largeur à mi-hauteur de la bande du spectre d'absorption.

Ils ne rendent pas compte non plus des résultats récents publiés par Nielsen et al /23/ concernant l'absorption UV associée à la présence de $\bar{e}_{aq}$ observé par radiolyse pulsée de solutions aqueuses à température ambiante.

2-2 - PROPRIETES OPTIQUES DE L'ELECTRON SOLVATE DANS H_2O

Nielsen et al /23/ ont dû envisager plusieurs possibilités pour interpéter leurs résultats. Plus probablement selon eux, cette bande U.V. serait analogue aux bandes β associées aux bandes d'absorption des centres F qui sont des électrons piégés dans des halogénures alcalins irradiés. Nielsen et al /23/ pensent donc que le spectre qu'ils observent pourrait être interprété comme un déplacement vers le visible de la bande d'absorption de H_2O, normalement présente vers 180 nm. L'électron solvaté serait la cause en effet d'une perturbation au niveau de la transition entre l'état fondamental et l'état excité des molécules situées dans la couche de solvatation. Plus précisément, à cause de l'analogie entre le spectre de H et le spectre de $\bar{e}_{aq}$, Nielsen et al /23/ interprètent cette perturbation comme la conséquence de la formation d'un complexe de transfert de charge du solvant vers le soluté. L'affinité électronique de H est de 0,77 eV tandis que la distribution de charge calculée pour $\bar{e}_{aq}$ le laisse avec un coeur chargé positivement /78/ comme dans le cas des centres F. Le niveau de l'état excité de l'eau dans le complexe serait abaissé et le déplacement se produirait vers le visible comme on l'observe.

Mais l'analogie soulignée par Nielsen et al /23/ entre les spectres de H et de $\bar{e}_{aq}$ signifierait qu'un même nombre de molécules d'eau serait en interaction autour de H et de $\bar{e}_{aq}$ et que l'interaction serait de même nature. C'est un point qui est discutable et le fait que les spectres de H et de $\bar{e}_{aq}$ se ressemblent n'est pas un argument suffisant pour supposer que la nature de la perturbation soit la même dans les deux cas. En effet si la formation d'un complexe de transfert de charge de H_2O vers H est très probable, compte-tenu de la valeur de l'affinité électronique de H (0,77 eV) - cette formation est observée aussi pour les atomes d'halogènes -, elle semble beaucoup moins

probable dans le cas de l'électron solvaté qui manifeste au contraire un transfert de charge vers le solvant de même que les ions halogènures. Par ailleurs, l'analogie invoquée entre la bande U.V. observée pour $\bar{e}_{aq}$ et les bandes β des halogénures alcalins irradiés, a ses limites car, dans le cas des centres F, il existe une géométrie bien définie du réseau dans lequel l'électron est en excès.

2-3 - PROPRIETES OPTIQUES DE L'ELECTRON SOLVATE DANS NH_3

Sur la figure III.8 il est important de remarquer que l'absorption U.V. due à la présence de $\bar{e}_{am}$ dans NH_3 liq augmente à 20°C vers 280 nm tandis que la bande d'absorption du solvant ne commence que vers 230nm. Dans H_2O les valeurs respectives sont de 220 nm en présence de $\bar{e}_{aq}$ et de 180 nm pour le solvant pur. L'étude de l'effet de la température montre que l'absorption U.V. de la solution en présence de $\bar{e}_{am}$ commence à augmenter à une énergie plus faible à 20°C qu'à -50°C, comme pour la bande du solvant lui-même, qui présente un léger déplacement de même sens à basse température (Fig.III.8).

Cette similitude de comportement dans NH_3 et H_2O semblerait aller dans le sens de l'interprétation donnée par Nielsen et al /23/ : l'absorption observée serait en fait une bande de solvant déplacée vers les faibles énergies. Cette bande concernerait les molécules de solvatation dont la transition est perturbée par la proximité de l'électron. Nous devons supposer que le coefficient d'extinction dans la région U.V. n'est plus une caractéristique directe de $\bar{e}_{solv}$ mais plutôt un paramètre lié aux molécules de solvatation. Par exemple dans le modèle semi-continu il faudrait prendre en compte les différentes interactions qui deviennent plus faibles dans les couches successives autour de l'électron. L'absorption U.V. correspondrait à une somme moyennée des perturbations des transitions induites par l'électron. Une approximation grossière qui consisterait à considérer un nombre limité de molécules de solvatation équivalente - 4 par exemple -, conduirait à des coefficients d'extinction 4 fois plus petits que ceux déduits de la courbe expérimentale. Le décalage entre la bande d'absorption d'une molécule de la couche de solvatation et la bande d'absorption du solvant sans perturbation serait

alors de 27 nm, ce qui permet d'estimer l'énergie de la perturbation ΔE = 0,6 eV dans la zone observée. En fait, comme nous n'observons que le départ de la bande, nous ignorons si la déformation de ce spectre correspond à un déplacement entier de la bande d'absorption sans changement d'intensité au maximum, ou à une variation de la bande, ou à un élargissement de toute la bande.

Plutôt que de rapprocher le spectre observé de celui de l'atome H, nous pensons qu'il est plus judicieux de comparer le spectre de $\bar{e}_{am}$ avec ceux des halogénures. On connaît des exemples /79/ de spectres de type transfert de charge (CTTS), dont le spectre de l'électron solvaté est seulement un exemple particulier, composés de plusieurs bandes, certaines dans l'U.V. lointain. En effet de nouvelles bandes résolues d'absorption ont été observées pour plusieurs halogénures dans un certain nombre de solvants à des énergies plus grandes que la bande déjà reconnue comme associée à une transition CTTS. Les maxima de ces bandes sont situés dans l'U.V., c'est-à-dire là où l'on attendrait une bande provenant de la perturbation des transitions des molécules de solvatation. Ces nouvelles bandes ont été interprétées elles aussi comme des transitions CTTS.

Nous pensons que le spectre U.V. associé à $\bar{e}_{solv}$ est dû à une perturbation de la bande du solvant mais qu'elle ne fait pas intervenir un type de transfert de charge du solvant à l'électron. Nous réfutons l'analogie invoquée entre la bande U.V. observée sur $\bar{e}_{aq}$ et les bandes β des halogénures alcalins irradiés, car dans les liquides peuvent s'adjoindre d'autres phénomènes, par exemple de distorsion de la cavité des molécules de solvatation, qui est analogue à un effet de différence de pression sur les molécules de solvatation par rapport à l'ensemble des molécules de solvant et qui peut suffire à perturber la transition de ces molécules.

Pour les anions dont les spectres de transfert de charge sont connus /79/, l'énergie de la transition est beaucoup plus grande que celle de $\bar{e}_{solv}$ et avoisine déjà celle du premier niveau excité du solvant. Le cas de l'électron solvaté pour lequel la transition de $\bar{e}_{solv}$ lui-même et la perturbation de la transition du solvant seraient distinctes permettrait une meilleure étude expérimentale directe des perturbations induites par une charge dans une couche de solvatation.

Une étude systématique de cet effet sur d'autres systèmes solvant - électron solvaté ne s'impose donc que davantage. Elle devrait contribuer, par une meilleure compréhension des perturbations subies par les molécules de solvatation, d'abord à établir un modèle amélioré de la structure de l'électron solvaté, ensuite à estimer les interactions mises en jeu dans la solvatation de nombreux anions.

Notons que ce travail a fait l'objet récemment d'une publication /80/.

3 - IDENTIFICATION DES ESPECES TRANSITOIRES PRESENTES EN FIN D'IMPULSION DANS LA RADIOLYSE PULSEE DE NH_3 liq

Les espèces transitoires présentes très tôt après l'absorption du rayonnement sont les suivantes :

$$NH_3 \rightarrow \bar{e}_{am},\ NH_4^+,\ H,\ H_2,\ {}^{T}NH,\ NH_2,\ N_2H_4.$$

Les valeurs des rendements radiolytiques de ces espèces sont déduites des résultats obtenus précédemment en radiolyse stationnaire à 50°C :

$$G_{T_{NH}} = 0,15 \pm 0,05$$

$$G_H = 0,18 \pm 0,02$$

$$G_{N_2H_4} = 0,40 \pm 0,05$$

$$G_{H_2} = 0,56 \pm 0,02.$$

Le rendement en électrons ammoniés donné par radiolyse pulsée est : $G_{\bar{e}_{am}} = 3 \pm 0,3$ /15/ et $G_{NH_4^+} = 3 \pm 0,3$. De ces valeurs et du bilan général on a trouvé $G_{NH_2} = 3,20 \pm 0,15$.

3-1 - EN PRESENCE DE METAL ALCALIN

En présence d'un excès d'électrons ammoniés ajoutés, supposons que les réactions qui se produisent sont les suivantes :

$$\bar{e}_{am} + {}^{T}NH \rightarrow NH^{-} \qquad (1')$$

$$NH^{-} + NH_3 \rightarrow NH_2 + NH_2^{-} \qquad (18)$$

$$\bar{e}_{am} + NH_2 \rightarrow NH_2^{-} \qquad (1)$$

$$NH_2^{-} + NH_4^{+} \rightarrow 2NH_3 \qquad (15)$$

Nous comparerons ensuite les conséquences de ces hypothèses avec les spectres et les cinétiques obtenus expérimentalement.

Le milieu s'enrichit très vite également en NH_2^- provenant de la décomposition thermique de $\bar{e}_{am}$ et on doit envisager la réaction déjà observée en milieu basique :

$$NH_2^{-} + H \rightarrow \bar{e}_{am} \qquad (19)$$

En supposant que les réactions (1')(18)(1) et (19) sont toutes rapides et achevées avant 500 ns, on peut écrire que :

$$G_{500\ ns}(-\bar{e}_{am}) = G_{NH_2} + 2G_{NH} - G_H - G_{\bar{e}_{am}} = 0,45$$

En admettant que $G_{T_{NH}} = 0,15$ /37/, il s'ensuit que $G_{NH_2} - G_H = 3,15$. Nous ajusterons donc pour les calculs G_{NH_2} et G_H respectivement à $G_{NH_2} = 3,35$ et $G_H = 0,20$ qui d'ailleurs sont dans les limites des erreurs données plus haut. En fin d'impulsion, à 330 nm le produit $G\varepsilon_{3ns.330nm}$ est égal à 3100. L'électron réagit simultanément avec le radical $NH_2^{\cdot}$ et le radical ${}^{T}NH^{\cdot}$ avec formation de NH_2^-. L'étape (18) est considérée comme trop rapide pour limiter le processus. Par contre l'étape de neutralisation est beaucoup trop lente pour intervenir avant 500 ns.

On a :

$$G\varepsilon_{500ns,330nm} = \varepsilon_{330}(NH_2^-)\left[G_{-\bar{e}_{am}} + G(-\bar{e}_{am})\right] - \varepsilon_{330}(\bar{e}_{am})\left[G(-\bar{e}_{am})\right] \simeq 10.210.$$

Comme nous l'avons vu p 48, cette valeur calculée concorde avec la mesure expérimentale, ce qui justifie les hypothèses faites ci-dessus.

Les différentes réactions de formation NH_2^- (1') (18) et (1) et la réaction de disparition (15) ont pour résultantes une croissance de la densité optique obéissant à une loi de pseudo 1er ordre déterminée essentiellement par la réaction (1) avec le radical $NH_2^{\cdot}$: la constante de vitesse vaut :

$k_1 = 3,5 \times 10^{10}\ l.mol^{-1}.s^{-1}$.

k_1 ou k_2

Des cinq réactions (1') (18) (1) (15) (19), celle mettant en jeu NH_2(1) est de beaucoup la plus importante, car $G_{T_{NH^\cdot}}$ ou G_H ne valent que 5 à 7 % de G_{NH_2}. La constante de vitesse globale de 1er ordre est donc déterminée principalement par la valeur de $k_1\left[\bar{e}_{am}\right]$. On n'observe pas plusieurs étapes distinctes de croissance de NH_2^- correspondant aux réactions (1') (18) ou (1). Nous ferons donc l'approximation : $k_{19}\left[NH_2^-\right] \simeq k_1\left[\bar{e}_{am}\right] = k_{1'}\left[\bar{e}_{am}\right]$, ces termes pouvant différer d'un facteur 3 sans changer notablement les conséquences du mécanisme. Les approximations affectent de la même façon la décroissance de $\bar{e}_{am}$ qui globalement est de pseudo-premier ordre mais qui est surtout déterminée par la réaction avec NH_2^-. On voit aussi que l'hypothèse de la réaction (19) ne joue pas un grand rôle et qu'on pourrait même ne pas l'inclure dans le mécanisme à condition d'ajuster G_{NH_2} à 3,15, ce qui est encore dans les limites d'erreurs acceptables.

La réaction de neutralisation de NH_2^- (15) est beaucoup plus lente et n'est appréciable qu'après 500 ns : cette réaction est négligeable jusqu'à 500 ns cf. cinétique fig.III.13 et III.14). Si l'on admet que $k_{15}(NH_2^-) = 1{,}4.10^5\ s^{-1}$, la densité optique à 500 ns n'est abaissée que de ~ 4 %, soit $G\varepsilon_{330nm,500ns} = 10.210 \times \frac{96}{100} = 9760$.

En admettant le mécanisme ci-dessus et les constantes de vitesse et rendements déterminés précédemment, on a trouvé les évolutions cinétiques des figures (III.13 et III.14).

- à 650 nm :

$$\frac{OD(t)}{OD(3ns)} = \frac{(G_{NH_2} + 2G_{NH} - G_H)\ (e^{-k_1\left[\bar{e}_{am}\right]t} - 1) + G_{\bar{e}_{am}}}{G_{\bar{e}_{am}}}$$

- à 330 nm :

$$\frac{OD(t)}{OD(3ns)} = \frac{\varepsilon_{\bar{e}_{am}}\left\{G_{\bar{e}_{am}} - (G_{NH_2} + 2G_{NH} - G_H)(1-e^{-k_1\left[\bar{e}_{am}\right]t})\right\} + G_Y\varepsilon_Y\ e^{-k_1\left[\bar{e}_{am}\right]t} +}{G_{\bar{e}_{am}}.\varepsilon_{\bar{e}_{am}} + G_Y.\varepsilon_Y}$$

$$+ \frac{G_{NH_2^-}\left\{(G_{NH_2} + 2G_{NH} - G_H)(1-e^{-k_1\left[\bar{e}_{am}\right]t}) - G_{NH_4} + (1-e^{-k_1\left[\bar{e}_{am}\right]t})\right\}}{G_{\bar{e}_{am}}.\varepsilon_{\bar{e}_{am}} + G_Y.\varepsilon_Y}$$

- à 280 nm : même expression en remplaçant Y par X.

Rappelons que l'on a pris :

$k_1 = k_{1'} = 3{,}5.10^{10}\ l.mol^{-1}.s^{-1}$ et $k_{15} = 7.10^8\ l.mol^{-1}.s^{-1}$. Le spectre entier à 500 ns a été calculé en considérant que $G\varepsilon_{NH_2^-} = 9760$ et en corrigeant le spectre caractéristique de NH_2^- de la composante U.V. du spectre des électrons

qui se sont décomposés entre 3 et 500 ns $G(-\bar{e}_{am}) = 0.45$. C'est la courbe en pointillé (fig.III.13) que l'on peut comparer avec la position des points expérimentaux à 500 ns. On peut constater le bon accord des points expérimentaux avec leurs barres d'erreur avec les cinétiques calculées (fig III.14). De même on a calculé le spectre qui résulterait de ce mécanisme à t = 8 µs (courbe en tirets). Enfin lorsque $t \to \infty$, le spectre de la solution stable est celui de l'excès de NH_2^- formé qui n'est pas détruit par NH_4^+, corrigé du spectre U.V. des électrons consommés : par exemple à λ = 330 nm :

$$G\varepsilon_{330} = (\varepsilon_{NH_2^-} - \varepsilon_{\bar{e}_{am}}).G(-\bar{e}_{am}) = 1190$$

Ceci est d'ailleurs la valeur asymptotique de la cinétique (figure III.14.b).

Toutefois les résultats obtenus ne permettent pas d'attribuer spécifiquement les bandes X et Y aux espèces $^{T}NH\cdot$ ou NH_2. En effet le calcul admet seulement la consommation des espèces dans le mécanisme, donc la soustraction de $G\varepsilon_X$ ou $G\varepsilon_Y$. L'égalité admise des constantes de vitesse k_1 et k_1' souligne bien la réciprocité des attributions possibles.

Cependant, comme l'avait déjà souligné Delaire /29/, la bande Y vers 350 nm est plus compatible avec une absorption du triplet ^{T}NH qui en phase gazeuse absorbe à 336 nm. Ceci conduirait à : $G\varepsilon_{330nm} = 2700$ d'où $\varepsilon = 18.000\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$. C'est une valeur environ moitié de ε_{NH} dans les gaz.

Dans la région proche de 260 nm, on admettrait donc que la bande est due à NH_2 qui absorberait comme dans l'eau /64/ par un processus de transfert de charge, mais à une énergie plus basse dans NH_3 que dans H_2O. Nous n'écartons pas non plus la possibilité que l'atome H absorbe dans cette région, avec un coefficient d'extinction d'environ $\sim 1000\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ comme dans l'eau. La participation de H serait alors de $G\varepsilon \sim 200$. En fait, ceci affecte peu le coefficient d'extinction de NH_2^- dont on peut calculer les valeurs extrêmes : $\varepsilon_{NH_2^-} = 1200\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$ si l'atome H absorbe et n'intervient pas les cinétiques et $\varepsilon_{NH_2^-} = 1330\ l.mol^{-1}.cm^{-1}$ si l'atome H n'absorbe pas et intervient dans les cinétiques.

En conclusion on constate sur la base du mécanisme supposé et des constantes de vitesse adoptées, que les courbes calculées coïncidentde façon

satisfaisante avec l'ensemble des points expérimentaux. C'est donc une confirmation à postériori des hypothèses et notamment :

- de la disparition des bandes X et Y qui, si elles étaient demeurées, impliqueraient des $G\varepsilon_{tot}$ de 20 à 25 % supérieurs, excédant la limite de précision de l'ajustement.
- de la formation de NH_2^- à partir de $\bar{e}_{am}$, donc de la réaction avec des radicaux tels que $NH_2^{\cdot}$ ou $^{T}NH^{\cdot}$, seuls capables de donner NH_2^-. Si par exemple $^{T}NH^{\cdot}$ n'était pas capté, la différence $G_{\bar{e}_{am}} - G_{NH_2} + G_H$ serait presque nulle et aucune densité optique négative pour $\bar{e}_{am}$ n'aurait été observée.
- de l'intensité du spectre U.V. de $\bar{e}_{am}$ formé par radiolyse ou par dissolution de métaux alcalins.
- de la lenteur relative, de la réaction ultérieure de NH_4^+ avec NH_2^-.

Il est évident que nous n'avons observé deux étapes cinétiques distinctes que dans la mesure où la formation de NH_2^- accélérée par l'addition de Na était beaucoup plus rapide que la neutralisation:

$$k_1 \left[\bar{e}_{am}\right] \gg k_{15} \left[NH_2^-\right]$$

3-2 - APPLICATION DES DONNEES DE LA VARIATION $G_{\bar{e}_{am}}(t)$ DANS LE MILIEU PUR

Nous possédons les données nécessaires pour interpréter l'évolution cinétique dans le solvant pur irradié et pour comparer les résultats avec les valeurs calculées sur la base de nos hypothèses.

Remarquons que les constantes de vitesse que nous avons déterminées l'ont été dans des conditions de cinétique homogène et nous avons pu en déduire le facteur de réaction que nous définissons par $f = k_{exp}/k_{diff}$. Quelle que soit la distribution non homogène des espèces qu'on peut supposer, leur probabilité de réaction au moment de leur rencontre dépend du facteur f. Par exemple dans le cas de l'ammoniac, il est certain que la diffusion de $\bar{e}_{solv}$ vers le cation C^+ (réaction o du tableau III.1) dans le champ de leur attraction électrostatique est contrôlée par $\xi_{\bar{e}_{am}}$, d, ... Mais le facteur de réaction f est si petit qu'on peut affirmer que l'étape de réaction est bien plus longue que l'étape de diffusion :

$$\tau_{tot} = \tau_{diff} + \tau_{réaction}$$

$$\frac{1}{k_o} = \frac{1}{k_{o\ diff}} + \frac{1}{k_{o\ réact}}$$

Pendant toute la durée $\tau_{réact}$ où $\bar{e}_{am}$ séjourne dans le voisinage du cation, la possibilité de diffuser vers $NH_2^{\cdot}$, radical parent de NH_4^+ demeure, et la probabilité de réagir avec lui est d'autant plus grande que dans ce cas :

$$\frac{1}{k_{1\ exp}} \simeq \frac{1}{k_{1\ diff}}$$

Le rendement $G_{3ns}(\bar{e}_{am})$ est la résultante : $G_o - G_{rec}(3\ ns)$ où $G_{rec}(3ns)$ est la somme de toutes les recombinaisons ayant eu lieu pendant 3 ns.

Comme il a déjà été souligné /29/, $G(\bar{e}_{am})$ dans ces conditions est supérieur à la valeur qu'on calculerait d'après une hypothèse de diffusion seulement, même si $\bar{e}_{solv}$ se recombine avec $NH_2^{\cdot}$. Le corollaire de cette hypothèse est que NH_2^- devrait être formé dans cette dernière réaction : or il n'est observé ni en fin d'impulsion, ni plus tard lorsque les réactions de recombinaison tendent vers un mécanisme de cinétique homogène. On a pu supposer que NH_2^- réagissait aussitôt formé avec NH_4^+. Il faut bien convenir que la constante k déterminée en cinétique homogène, serait trop faible pour permettre cette réaction ultérieure rapide.

On en vient à considérer la suite des réactions de $\bar{e}_{am}$ avec $NH_2^{\cdot}$, puis de NH_2^- avec NH_4^+ plutôt comme un mécanisme d'ensemble dans le cadre de la distribution non homogène, c'est-à-dire :

- L'électron diffuse vers le cation qui l'attire :

$$\bar{e}_{am} + NH_4^+ \rightarrow \bar{e}_{am} \cdots\cdots NH_4^+$$

- Ils ne réagissent pas à chaque rencontre mais ils restent au voisinage l'un de l'autre.
- La possibilité de réagir avec le radical parent NH_2 existant toujours par diffusion, et cette réaction étant rapide, sa probabilité d'intervenir est supérieure à celle avec le cation C^+.

- A ce stade, si $NH_2^{\cdot}$ réagit avec $\bar{e}_{am}$ qui est toujours dans le champ du cation C^+, l'anion formé NH_2^- se trouve par là même très proche aussi de NH_4^+ et la réaction finale de neutralisation est énormément accélérée à cause de cette proximité par rapport à la vitesse supposée en distribution homogène :

$$NH_2^{\cdot} + \bar{e}_{am} \ldots\ldots NH_4^+ \rightarrow NH_2^- + NH_4^+$$

$$NH_2^- + \ldots\ldots NH_4^+ \rightarrow 2NH_3$$

Ce mécanisme non homogène doit être envisagé tant dans les stades primaires où $NH_2^{\cdot}$ et NH_4^+ sont rapprochés (avant quelques ns) qu'à l'échelle de la microseconde où le radical et le cation se sont éloignés par diffusion pour être distribués d'une manière homogène mais où $\bar{e}_{am}$ est toujours dans le voisinage d'un cation NH_4^+. Ceci est une raison suffisante pour expliquer que la consommation de NH_2^- soit plus rapide que ne le laisse attendre la constante de vitesse déterminée en cinétique homogène et qu'il ne puisse pas être détecté, ni en fin d'impulsion, ni par la suite.

Par contre, en présence de l'électrolyte Na^+, $\bar{e}_{am}$ ajouté, le radical a plus de probabilité de réagir avec un électron solvaté ajouté qu'avec un électron de radiolyse, et cette réaction intervient plus vite. L'anion NH_2^- formé n'est pas obligatoirement dans le voisinage du cation NH_4^+ avec qui il réagit après diffusion. La réaction de formation et ensuite de neutralisation de NH_2^- s'effectue alors en deux étapes distinctes.

3-3 - FACTEUR DE LA REACTION DE LA RECOMBINAISON : $\bar{e}_{solv} - C^+$

Tout d'abord, comme nous nous intéressons à l'étape de réaction qui peut être bien plus longue que l'étape de diffusion, il est important de considérer pour un solvant non pas $k_{o\ diff}$ mais $\frac{k}{k_{o\ diff}} = f$. qui est le facteur de réaction à chaque rencontre. En fait, k_{diff} peut ne pas dépendre seulement de la constante diélectrique d, différente d'un solvant à l'autre. On voit d'après (1) p 51, que le coefficient de diffusion mutuel joue aussi un rôle important : or l'ion $N_{H_4}+$ est peu

Molécules	Affinités protoniques ($Kcal.mole^{-1}$)	Références
NH_3	198 ± 3	
$MeNH_2$	210.0	(a)
tNH_2	213.0	
$nPrNH_2$	214.4	
$iPrNH_2$	215.3	
$nBnNH_2$	214.9	
$CH_3—O—CH_3$	190,1 ; 187 ; 190 ; 186	
$C_2H_5—O—C_2H_5$	198,1 ; 205 ; 199	
CH_3OH	182 ± 3	
H_2O	165	
CH_4	126 ± 1	

TABLEAU III.11

Références

(a) D.M.AWE, M.M.WEBB, M.T.BOWERS
J.A.C.S., 98, 311 (1976)

mobile vis à vis de $\bar{e}_{am}$. Au contraire dans l'eau l'ion H_3O^+ possède une mobilité particulièrement élevée, supérieure à celle de $\bar{e}_{oq}$, car le proton H^+ se déplace très vite à travers les liaisons hydrogène. En fait $k_{o\ diff}$ est peu différent dans H_2O et NH_3 malgré la différence de d. Mais nous pouvons comparer les probabilités de réaction à chaque rencontre : elle est peu inférieure à 1 dans H_2O et elle est seulement de $1/10^5$ dans NH_3. Pour comprendre pourquoi cette réaction a lieu difficilement, il faut tenir compte de la stabilité particulièrement grande des cations ammonium, elle-même en liaison avec une affinité protonique assez élevée de l'ammoniac et plus généralement des amines. Le tableau (III.11) présente quelques valeurs en phase gazeuse.

En conclusion, le rendement mesuré $G_{\bar{e}_{solv}}$ (3ns) qui est élevé dans l'ammoniac peut dont être une conséquence de la faible valeur de f. Les modèles actuels de diffusion qui sont incapables pour le moment d'expliquer les valeurs élevées des rendements, doivent inclure d'autres paramètres dont ils n'ont pas tenu compte jusqu'ici, notamment un facteur de réactivité des espèces.

Par ailleurs, les expériences de radiolyse pulsée de NH_3 liquide en présence d'alcoolate n'ont pas permis d'observer la formation d'électrons ammoniés supplémentaires, tandis qu'en radiolyse stationnaire à 20°C, les rendements mesurés étaient grands ($G(\bar{e}_{am}) = 7,20 \pm 1,30$). Les résultats donnant un même rendement en milieu neutre et en présence d'éthanolate sont cependant plus nombreux (ce travail et [16]) et nous ne sommes pas en mesure pour le moment d'expliquer les valeurs élevées trouvées en radiolyse stationnaire à 20°C.

CHAPITRE IV : LE 1-2 DIMETHOXYETHANE

A - RESULTATS:

1 - ETUDE PAR RADIOLYSE STATIONNAIRE DU 1-2 DME

Quelques échantillons de 1-2 DME pur et en présence de solutés tels que les ions acides H^+, susceptibles de réagir avec les électrons solvatés pour former les atomes H, ou le biphényle (capteur de type S_1) qui empêche la formation supplémentaire d'hydrogène, ont été irradiés à la source γ de ^{60}Co. Nous avons mesuré principalement l'hydrogène formé. La comparaison du rendement en hydrogène dans ces différentes conditions permet d'obtenir des renseignements sur "le sort" de l'électron solvaté dans le milieu. Le tableau IV.1 présente ces résultats ainsi que le rendement total des gaz non condensables à -196°C

En présence de biphényle, soit DMEH se dissocie sans donner H, soit l'atome H n'arrache pas un autre atome H à la molécule d'éther. En présence d'ions acides, la différence avec le milieu pur, si elle existe, n'est pas assez grande pour expliquer qu'elle pourrait provenir des électrons solvatés dont le rendement sera donné plus loin (§ 5).
La réaction des électrons solvatés avec les ions H^+, sous la forme du cation $DMEH^+$, que nous verrons pourtant se produire en radiolyse pulsée, ne conduit pas à une formation supplémentaire d'hydrogène. Vraisemblablement le rendement mesuré en hydrogène en présence de biphényle et même d'acide où il est à peine supérieur, constitue le rendement primaire en hydrogène. Le comportement peu différent de ces trois milieux ne permet pas de dire si, effectivement en milieu pur, l'électron solvaté disparaît avec le cation $DMEH^+$.

L'analyse des gaz non condensables d'un seul échantillon de solvant pur irradié a montré que des produits autres que l'hydrogène se forment également : on a détecté du méthane, du monoxyde de carbone. Nous avons aussi observé d'autres pics en chromatographie qui n'ont pu être identifiés.

SOLVANT	METAL	SOLUBILITES ($mol.\ell^{-1}$)	TEMPERATURE ($\theta°C$)
NH_3 (a)	Li	15,7	-35
	Na	10,8	-35
	K	12,5	-35
$(CH_2NH_2)_2$ (b)	Li	0,28	25
	Na	0,0024	25
	K	0,01	25
$MeOCH_2CH_2OMe$ (c)	K	$1,75.10^{-4}$	-40
$MeO(CH_2CH_2O)_4Me$	K	$\sim$0,01	-40

TABLEAU IV.1

Solubilités de métaux alcalins dans le 1-2 DME

Références = (a) R.Catterall, "Metal Ammonia Solutions" Colloque Weyl II, Benjamin, p.41 (1964)

(b) R.R.Dewald et J.L.Dye, J.Phys.Chem., 58, 128 (1964)

(c) F.Cafasso et B.R.Sundheim, J.Phys.Chem, 31, 809 (1959)

Concentration ($mol.\ell^{-1}$)	$\frac{OD_s}{OD_{s\to 0}}$ (exp)	$\frac{OD_s}{OD_{s\to 0}}$ (calculé)
$1,6.10^{-3}$	0,975 ± 0,02	0,940 ± 0,02
$2,65.10^{-3}$	0,835 ± 0,03	0,895 ± 0,03
$3,70.10^{-3}$	0,750 ± 0,03	0,855 ± 0,03
$4,60.10^{-3}$	0,630 ± 0,03	0,830 ± 0,03

TABLEAU IV.2

Echantillons	Concentration ($mol.\ell^{-1}$)	G_T (gaz)	G (H_2)
1.2 DME pur	2.10^{-3}	3,35 ± 0,25	1,60 ± 0,10
1.2 DME + Φ_2	2.10^{-3}	3,15 ± 0,25	1,70 ± 0,15
1.2 DME + H^+	$4,6.10^{-3}$	3,40 ± 0,30	2,00 ± 0,20

TABLEAU IV.1'

2 - SOLUTIONS DE METAUX ALCALINS DANS LE 1-2 DME

L'obtention de solutions après dissolution de métaux alcalins dans les éthers a été réalisée pour la première fois par F.Cafasso et al. / 81 /. Les éthers - notamment le 1-2 DME - étaient purifiés par passage sur un premier miroir de Na, et le liquide dissolvait le métal pour donner une solution bleue conduisant le courant. Il est difficile de préparer ces solutions pour deux raisons: d'une part, elles sont métastables et se décomposent rapidement - certaines ne sont stables qu'à basse température, - d'autre part, les métaux y sont très faiblement solubles, beaucoup moins que dans l'ammoniac et même les amines comme illustre le tableau (IV.1).

Nous avons décrit dans la partie IIA la préparation de ces solutions à partir de l'alliage Na/K: le sodium, en effet très peu soluble, passe en solution en présence de potassium. Le spectre d'absorption de ces solutions (figure IV1) présente une large bande d'absorption s'étendant dans le visible avec un maximum situé à λ = 716 nm. Elle est attribuée à l'anion Na^- par analogie avec l'interprétation désormais classique de Matalon et al. dans les amines / 82 /. Cet anion proviendrait de l'association du cation Na^+ avec deux électrons solvatés:

$$\left(\bar{e}_{solv} + Na^+\right) \rightleftarrows (\bar{e}_{solv}, Na^+)$$

$$(\bar{e}_{solv}, Na^+) + \bar{e}_{solv} \rightleftarrows (\bar{e}_{solv}, Na^+, \bar{e}_{solv})$$

Une telle association est favorisée dans les solvants de faible constante diélectrique statique. La position exacte de la bande d'absorption dépend de la nature du solvant. Ces solutions sont en beaucoup d'aspects semblables à celles obtenues dans les amines en ce qui concerne les spectres (bandes V, IR,R) / 83 / .

La fig. IV.2 donne un exemple de l'instabilité de la solution de Na dans le 1-2 DME. La cinétique de décroissance de l'anion Na^- obéit à une loi de premier ordre (fig. IV.2).

3 - ETUDE PAR RADIOLYSE PULSEE A 3.10^{-9} S DU 1-2 DME PUR

3-1 - SPECTRE D'ABSORPTION TRANSITOIRE

Le spectre d'absorption transitoire de l'électron solvaté dans le 1-2 DME a été déterminé entre λ = 400 nm et λ = 1000 nm par radiolyse pulsée à 3.10^{-9} s. Il est représenté sur la figure (IV.3) où la densité optique à chaque longueur d'onde a été normalisée par rapport à la densité optique mesurée à λ = 700 nm, obtenue systématiquement grâce au système de double détection que nous utilisons. Comme le système de détection ne s'étend que jusqu'à 1050 nm, nous n'avons pas pu observer la longueur d'onde du maximun d'absorption. You et Dorfman /25/ ont trouvé que les spectres d'absorption dans les éthers se situent loin dans l'infra-rouge et (λ_{max} = 2050nm pour le 1-2 DME) et présentent une forme dissymétrique avec une "queue" s'étendant dans le visible.
Expérimentalement presque tous les électrons solvatés ont des spectres d'absorption de forme dissymétrique avec une contribution plus importante du côté des hautes énergies.

L'interprétation de ces spectres d'absorption diffère selon les auteurs et actuellement les modèles ne sont pas en mesure d'interpréter ces spectres. Le maximum d'absorption du spectre semble se déplacer vers les grandes longueurs d'onde avec la constante diélectrique décroissante, bien que cette tendance ne soit pas toujours vérifiée. L'absorption de l'électron solvaté dans le 1-2 DME loin dans l'infra-rouge n'est donc pas surprenante.
Remarquons que dans le domaine de longueur d'onde allant de 400 nm jusqu'à 1000 nm nous n'avons pas observé d'espèce autre que l'électron.

3-2 - CINETIQUE DE DISPARITION

L'oscillogramme de la figure (IV3) montre la décroissance de l'absorption due à l'électron solvaté, observée à la longueur d'onde λ = 900 nm, avec une vitesse de balayage de 20 ns/division. Cette décroissance est beaucoup plus rapide que celles qui ont été observées

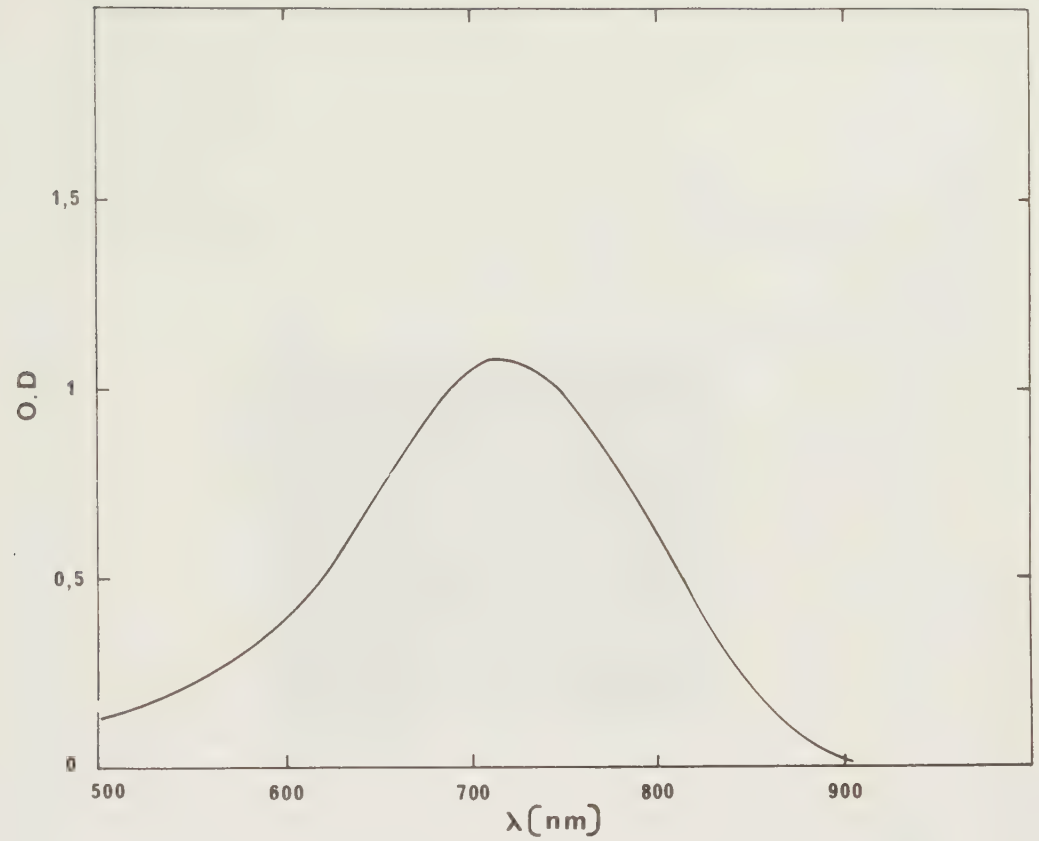


FIGURE IV.1 - Spectre d'absorption de solutions de métaux alcalins dans le 1-2 DME (Na/K) ℓ = 1 cm

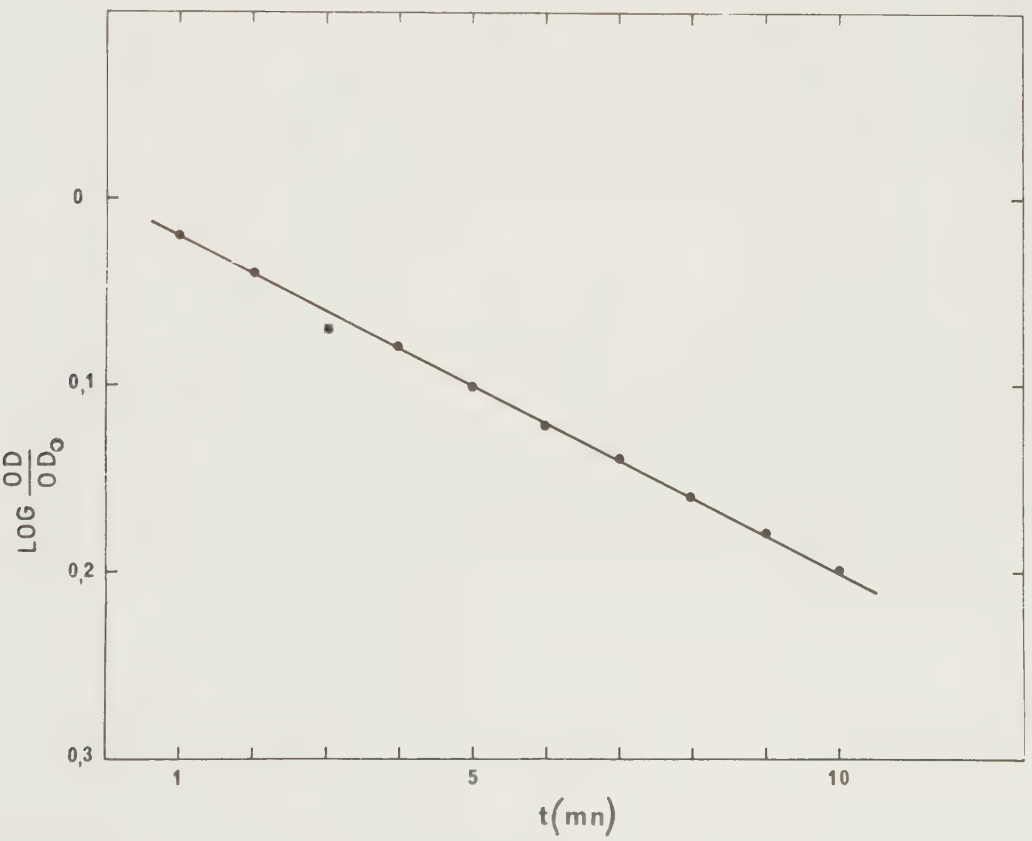


FIGURE IV.2 - Cinétique de décroissance de l'anion Na^- dans le 1-2 DME

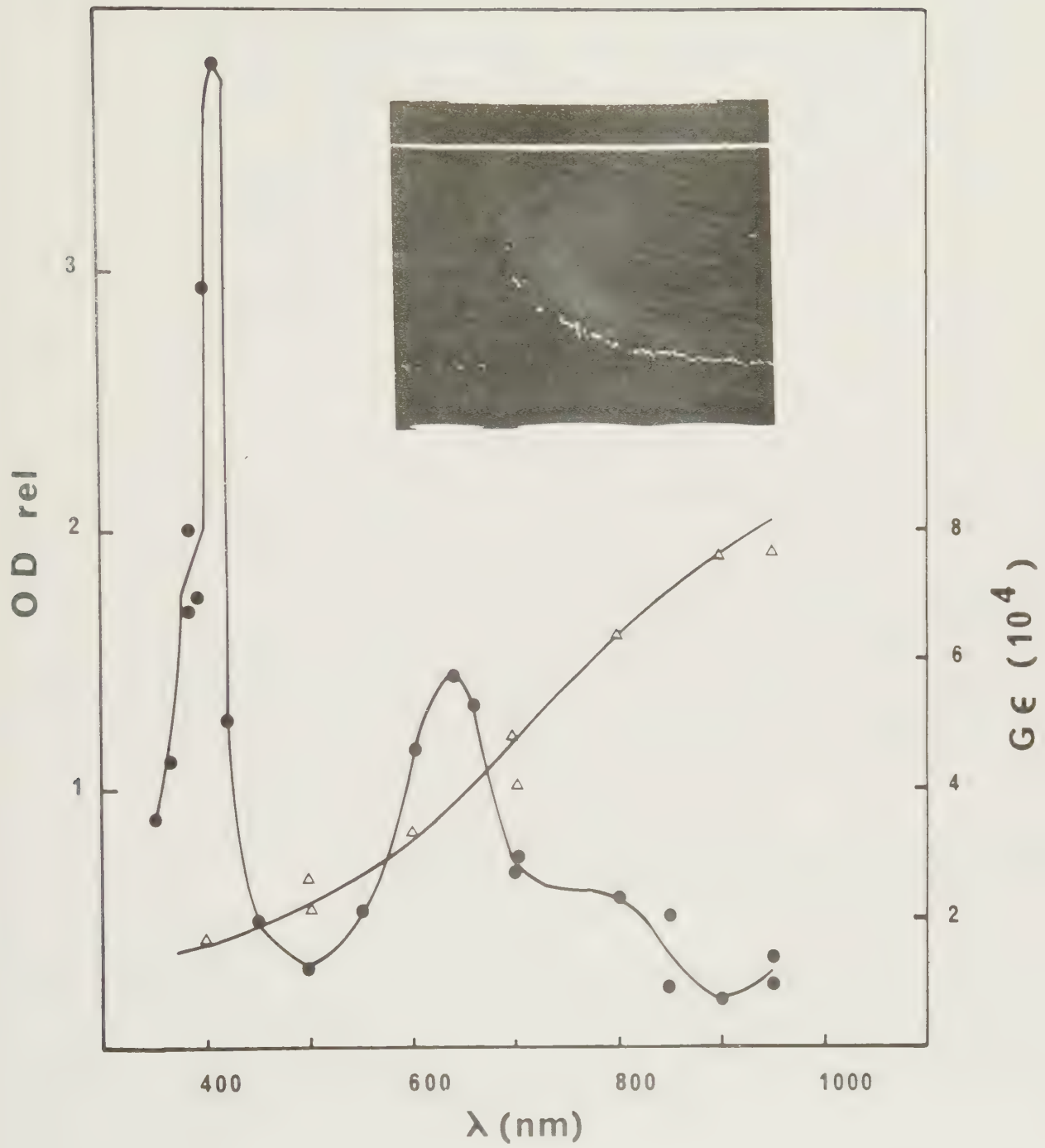


Fig.IV-3 : Spectres d'absorption transitoires dans le 1-2 DME

t = 3 ns, milieu pur

t = 49 ns, solution $6.10^{-?}$ mol.ℓ^{-1} en biphényle

encart: oscillogramme représentant la décroissance de $\bar{e}_{solv}$ (? = [illegible] nm)

dans le 1-2 DME pur (20 ns/division)

dans d'autres solvants étudiés jusqu'ici au laboratoire: ammoniac, eau, amines. Les expériences ont montré que la vitesse de disparition de l'électron dépendait beaucoup de la pureté du milieu et parmi les échantillons purifiés, seuls étaient conservés pour étude ceux dans lesquels la décroissance était la plus lente. Néanmoins, quelle que fût la pureté de l'échantillon, la densité optique initiale était toujours reproductible, c'est-à-dire que les impuretés éventuelles captaient les électrons dans un domaine de temps bien supérieur à la durée de l'impulsion et que la densité optique à 3.10^{-9}s n'était pas modifiée.
Au delà de $t = 15.10^{-9}$s, la décroissance de l'électron est de pseudo premier ordre. La vitesse de disparition de l'électron s'écrit donc:

$$\left[\bar{e}_{solv}\right]_t = \left[\bar{e}_{solv}\right]_{t=15ns} \times \exp(-kt)$$

où k est la constante de vitesse spontanée de disparition de l'électron. Elle vaut: $k = (1,5 \pm 0,15)\ 10^7 s^{-1}$.

Nous pensons que la décroissance plus rapide qui a lieu durant les vingt premières nanosecondes serait due à un processus de recombinaison de l'électron dans les zones non homogènes. Une telle déviation a été souvent observée, par exemple dans l'eau par Thomas et Bensasson /12/ ou Buxton /84/ et dans l'ammoniac /29/ durant les cinquante premières nanosecondes qui suivent l'impulsion de 5 ns.

4 - DETERMINATION DE LA CONSTANTE DE VITESSE DE RECOMBINAISON $\bar{e}_{solv} + C^+$

Dans le but de comprendre les processus de dépôt d'énergie dans les zones non homogènes, nous nous proposons de déterminer la constante de vitesse de recombinaison de l'électron solvaté dans le solvant pur avec le cation secondaire $DMEH^+$.

Les réactions possibles de disparition de $\bar{e}_{solv}$ sont la recombinaison avec les cations complémentaires, ou la réaction avec les radicaux. Si cette dernière est limitée par la diffusion, la

constante de vitesse sera au plus de : $k_{(\bar{e}_{solv}+R^{\cdot})} \simeq 10^{10}$ lmol^{-1}s^{-1}.
Quant à la recombinaison avec les cations complémentaires, il est très probable qu'elle se produise avec le cation secondaire issu de la réaction ion-molécule (1) entre l'ion primaire DME^+ et le solvant:

$$DME + DME^+ \longrightarrow DMEH^+ + R^{\cdot} \quad (1) \quad \text{où} \quad R^{\cdot} = \begin{cases} CH_2O\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}OCH_3 \\ \text{ou} \\ CH_3O\text{-}CH\text{-}CH_2\text{-}OCH_3 \end{cases}$$

$$DMEH^+ + \bar{e}_{solv} \longrightarrow DMEH \longrightarrow \text{Produit} \quad (2)$$

En effet on sait qu'en phase gazeuse la constante de vitesse d'une réaction ion-molécule telle que (1), est très élevée par exemple dans le diméthyléther /85/ k(3,4 eV) $= 1{,}90\times10^{-9}$ cm^3 molécule^{-1}s^{-1}). En phase condensée, si la constante de vitesse est de même ordre, la durée de vie de l'ion primaire est très brève ($\sim 10^{-12}$s) et au stade de la recombinaison $\bar{e}_{solv} - C^+$ le principal cation est $DMEH^+$. Les valeurs relativement élevées de l'affinité protonique de certains éthers /85/ sont d'ailleurs thermodynamiquement très favorables au transfert de proton sur le DME, ici à partir de l'ion primaire (tableau III.11).

Pour étudier la recombinaison de $\bar{e}_{solv}$ avec l'ion secondaire stable $DMEH^+$, nous avons donc ajouté au solvant des ions H^+ sous la forme de l'acide chlorhydrique et étudié l'influence de l'ion $DMEH^+$ sur la cinétique de disparition de l'électron solvaté. Le domaine de concentrations étudiées variant de 2.10^{-4} à 5.10^{-3} mol.ℓ^{-1}
La figure (IV4) montre que dès la plus faible concentration, la décroissance durant les premieres nanosecondes est semblable à celle du milieu pur, mais la décroissance de pseudo premier ordre qui suit est déjà accélérée. A concentrations croissantes, nous observons que le temps de vie de l'électron décroît lorsque la concentration en acide croît et le pseudo premier ordre est établi de plus en plus tôt. Nous avons résumé les résultats dans le tableau(IV.2)
Les ordonnées à l'origine de la figure(IV4) ne coincident pas mais restent dans les limites des erreurs, d'autant que les valeurs de la figure(IV.4) ne sont pas normalisées. Cependant, à la plus forte concentration, nous observons que la densité optique initiale OD (3 ns)

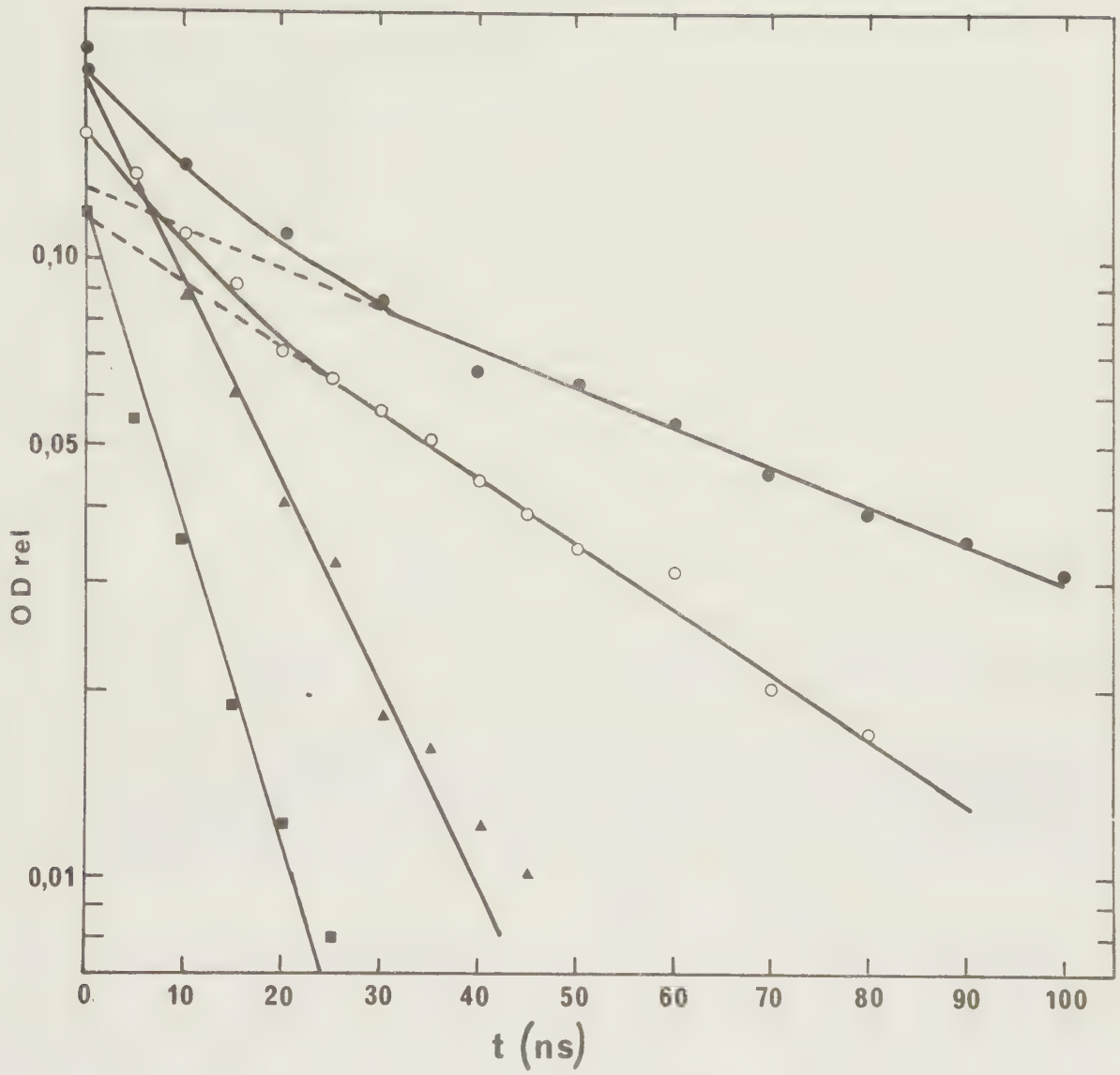


Fig IV 4 : cinétiques de décroissance de E_{solv} à = 900 nm dans le 1-2 DME en présence d'ions H^+.

milieu pur

$[H^+] = 6,0\ 10^{-4}$ mol.l^{-1}

$[H^+] = 2,65\ 10^{-3}$ mol.l^{-1}

$[H^+] = 4,60\ 10^{-3}$ mol.l^{-1}

est nettement plus faible que la limite inférieure de la valeur de l'ordonnée à l'origine. Mais compte tenu de la brève durée de vie de $\bar{e}_{solv}$ dans ces conditions, il peut y avoir capture des électrons solvatés pendant l'impulsion même. La forme légèrement arrondie du signal en fin d'impulsion suggère qu'une partie des électrons disparaît déjà pendant l'impulsion. Nous allons estimer les effets de cette réaction rapide.

Pour cette estimation, nous nous baserons sur les hypothèses simplificatrices suivantes: la forme de l'impulsion est supposée carrée, de même durée que la largeur à mi-hauteur de l'impulsion réelle. La concentration des espèces formées par le rayonnement en l'absence de soluté est donc proportionnelle au temps τ avec une constante C qui peut s'écrire:

$$C = \frac{G_o \times D}{\tau \times 100} \qquad \text{où D = dose reçue exprimée en eV. cm}^{-3}$$

et $$\left[\bar{e}_{solv}\right]_0 = C \times \tau \qquad \text{où l'indice 0 représente le milieu pur}$$

Nous supposerons aussi que la réaction de l'électron solvaté avec le capteur est en compétition homogène avec les autres réactions de disparition de $\bar{e}_{solv}$.

Nous pouvons alors écrire:

$$\frac{d\left[\bar{e}_{solv}\right]}{dt} = C - k\left[\bar{e}_{solv}\right] \cdot [S]$$

et finalement:

$$\left[\bar{e}_{solv}\right]_t = \frac{C}{k[S]} \left[1 - e^{-k[S]t}\right]$$

Les valeurs mesurées des densités optiques sont proportionnelles à la concentration en électrons en fin d'impulsion $t = \tau$ et:

$$\frac{OD_S}{OD_{S \to 0}} = \frac{C/k[S](1-e^{-k[S]\tau})}{C}$$

Le tableau(IV2)présente les valeurs calculées et expérimentales du

rapport OD_S/OD_0. Les marges d'erreurs ne permettent pas de distinguer l'effet décrit sinon pour la plus haute concentration.

On détermine $k(\bar{e}_{solv} + DMEH^+)$ dans la région où la disparition de l'électron solvaté obéit à une loi de pseudo premier ordre :

$$-\frac{d[\bar{e}_{solv}]}{dt} = k[\bar{e}_{solv}][DMEH^+] = k_{obs}[\bar{e}_{solv}]$$

D'après les pentes des droites de la figure (IV4), on déduit la valeur de k_{obs}. Le tracé de k_{obs} en fonction de la concentration en ions $DMEH^+$ donne une estimation de la constante de vitesse de recombinaison (figure IV5) en supposant que $[DMEH^+] = C_{H^+}$ et que les effets de forces ioniques n'ont pas d'influence. Comme nous le verrons dans la partie B c'est une limite inférieure de la constante de vitesse à dilution infinie.

$$k(\bar{e}_{solv} + DMEH^+) = (2 \pm 0,5).10^{10}\ \ell.mol^{-1}.s^{-1}$$

Cette valeur est un peu faible pour une réaction entre deux ions de charges opposées, compte-tenu de la valeur de la constante diélectrique statique du solvant ($d(25°C) = 4,5$). Nous donnerons une valeur de la constante de vitesse limitée par la diffusion (§ IV.B.4) et la discuterons d'après une estimation de la mobilité.

5 - DETERMINATION DU RENDEMENT $G_{\bar{e}_{solv}}$ A 3.10^{-9} s

Nous savons que le rendement peut être déterminé avec précision par méthode directe si le coefficient d'extinction de l'électron est connu. Le spectre ainsi que les coefficients d'extinction de $\bar{e}_{solv}$ dans le 1-2 DME ont été établis avec précision par You et al. /25/ aux alentours du maximum. Dans la région du spectre que nous observons les données sont peu précises. Nous avons donc choisi de mesurer le rendement par l'intermédiaire de la capture de $\bar{e}_{solv}$ par un soluté aromatique - ici le biphényle - donnant l'anion Φ_2^- dont le coefficient d'extinction est connu (réaction 3).

$$\bar{e}_{solv} + \Phi_2 \rightarrow \Phi_2^- \qquad (3)$$

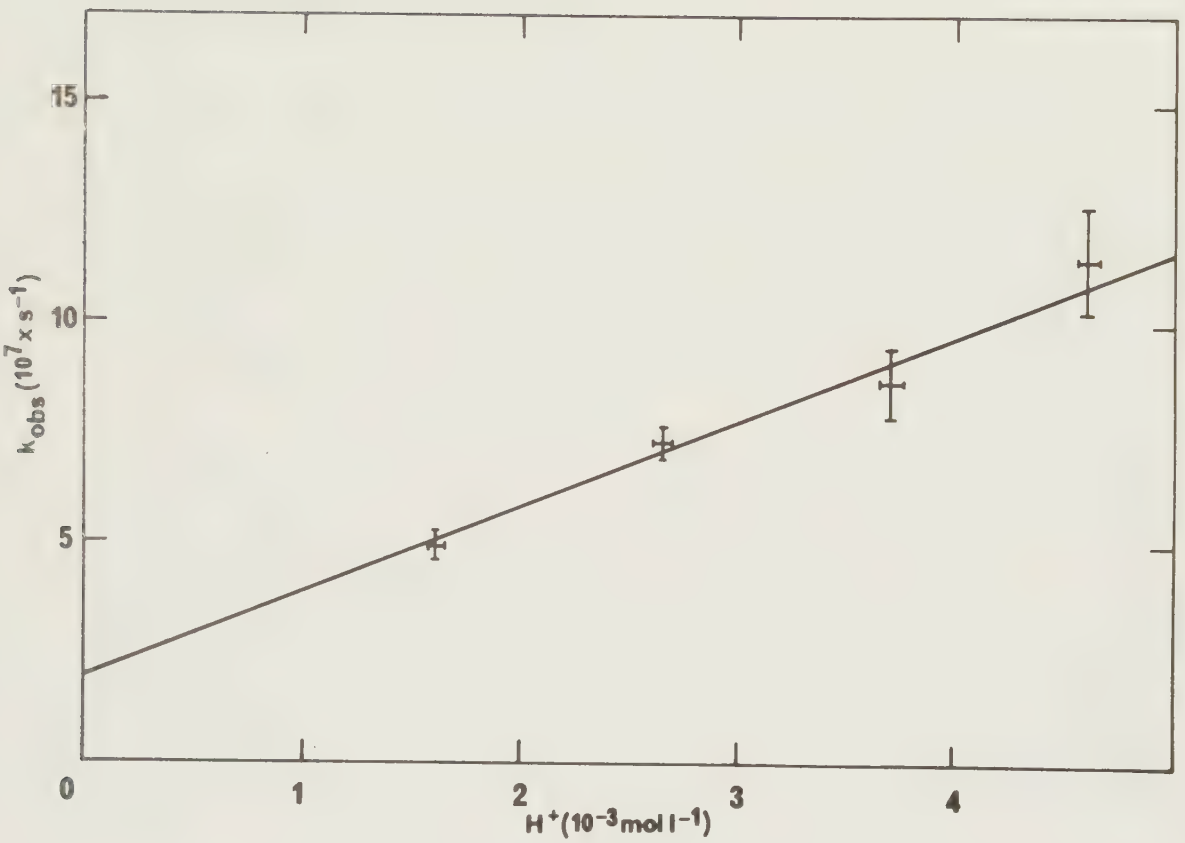


FIGURE IV.5 - kobs en fonction de la concentration en ions H^+

Les coefficients d'extinction de l'anion biphényle ont été déterminés dans le tétrahydrofurane à 25°C par Bushow et al. /87 / et Hoijtinck /88/. Le spectre de l'anion présente deux maxima à λ = 640 nm et λ = 410 nm avec respectivement :

$$\varepsilon_{640} = (12500 \pm 500\ )\ell.mol^{-1}\,cm^{-1} \text{ et } \varepsilon_{410} = (35700 \pm 1500)\ell\ .mol^{-1}\,cm^{-1}$$

On suppose habituellement que les intensités relatives des deux bandes ne varient pas lorsqu'on change de solvant, ce qui semble très probable étant donné que les bandes observées dans le cas des anions aromatiques correspondent à des transitions internes π-π^* /89/ sans interaction avec le solvant. Toutefois Sehested et Hart /90/ pour l'eau et Farhataziz et al. /91/ pour l'ammoniac ont trouvé que les largeurs de bande et les coefficients d'extinction aux maxima d'absorption de l'anion dépendent du solvant. Par exemple, les valeurs de coefficients d'extinction seraient de : $3{,}8 10^4$ $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$, $3{,}1.10^4$ $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ et $2{,}6.10^4$ $\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$ respectivement dans le tétrahydrofurane, l'ammoniac et l'eau. Inversement Seddon, Fletcher et Sopchyshin /92/ ont trouvé des spectres de Φ_2^- presque identiques dans NH_3, ND_3, N_2H_4 et le THF. Les coefficients d'extinction dans NH_3, ND_3 et THF seraient également les mêmes.

5-1 - SPECTRE D'ABSORPTION DES ESPECES TRANSITOIRES

Le spectre d'absorption transitoire en présence de biphényle est présenté également sur la figure (IV.3). Nous observons que les positions des bandes de l'anion sont les mêmes dans le 1-2 DME que dans le THF. Les densités optiques ont été normalisées par rapport aux valeurs à λ = 700 nm. Le spectre tracé est celui qui correspond à l'instant t = 49 ns, car il coïncide dans le cas d'une concentration 6.10^{-4} $mol.\ell^{-1}$ avec la disparition totale du spectre de l'électron. Les intensités des deux bandes de l'anion biphényle à λ = 640 nm et λ = 410 nm ne sont pas rigoureusement dans le rapport 3 comme dans le THF /87/, mais dans nos conditions le pic à 410 nm est si intense qu'il existe une grande imprécision sur son intensité.

A λ = 370 nm une autre espèce croît pendant environ 20 ns puis décroît lentement pendant plusieurs microsecondes. Une absorption semblable a également été observée dans des solutions de biphényle dans le cyclohexane /93 /. Elle est probablement due à l'état triplet du biphényle $^{T}\Phi_2^{*}$.

Nous nous sommes demandés s'il était possible d'observer les ions positifs du biphényle Φ_2^+ qui seraient formés par transfert de charge du solvant au soluté (réaction 4) ; cette réaction est classique dans les hydrocarbures mais dans le 1-2 DME elle est concurrencée par la réaction ion-molécule (1) :

$$DME^+ + \Phi_2 \rightarrow DME + \Phi_2^+ \qquad (4)$$

$$DME^+ + DME \rightarrow DMEH^+ + R^\cdot \qquad (1)$$

Thomas /93 / indique que les ions positifs du biphényle absorbent dans le proche infra-rouge. Nous n'avons rien observé dans ce domaine qui puisse être attribué à l'ion positif. En utilisant le dispositif de détection en absence de la lampe d'analyse pour détecter d'éventuelles émissions, nous avons observé une émission provenant de l'état excité $^{S}\Phi_2^{*}$ ayant une demi-vie voisine de 20 ns.

Nous avons considéré principalement jusqu'ici l'absorption causée par l'électron solvaté. Hoijtinck /88 / a montré que l'anion du biphényle absorbait également faiblement dans l'infra-rouge. Ceci pourrait donc expliquer l'absorption observée, par exemple à 900 nm, après formation complète de Φ_2^- à $t \geqslant 50$ ns (fig.IV3). Mais Warman et al. /95 / et plus récemment Farhataziz /91 / ont montré qu'un équilibre pouvait exister entre les réactions de formation et de dissociation de l'anion dans le tétraméthylsilane et dans l'ammoniac.

$$\Phi_2 + \bar{e}_{solv} \rightleftarrows \Phi_2^- \qquad (3)$$

Il s'ensuit que les électrons disparaîtraient moins vite à temps long quand la quantité de Φ_2^- est déjà appréciable. L'existence d'un tel équilibre a par contre été examinée et écartée dans le solvant hydrazine /18/. On y a observé une absorption infrarouge qui a été attribuée à Φ_2^- et non à $\bar{e}_{solv}$.
Si cet équilibre avait lieu dans le 1-2 DME, la densité optique OD_{900} à temps long pourrait être alors interprétée comme l'absorption de $\bar{e}_{solv}$. Si l'on considère l'équilibre (3), les concentrations des espèces devraient satisfaire à la relation :

$$K \quad (3) \qquad = \frac{[\bar{e}_{solv}] \cdot [\Phi_2^-]}{[\Phi_2^-]}$$

Exprimons K en fonction des densités optiques observées:

$$[\bar{e}_{solv}] = OD_{900}(\bar{e}_{solv}) / \varepsilon_{900}(\bar{e}_{solv}) \times \ell$$

$$[\Phi_2^-] = OD_{640}(\Phi_2^-) / \varepsilon_{640}(\Phi_2^-) \times \ell$$

d'où

$$K = \frac{OD_{900} / \varepsilon_{900}(\bar{e}_{solv})}{OD_{640} / \varepsilon_{640}(\Phi_2^-)} \times [\Phi_2]$$

$$K = \frac{OD_{900}}{OD_{640}} \times \frac{\varepsilon_{640}}{\varepsilon_{900}} \times [\Phi_2]$$

Si l'on trace K en fonction de la concentration de biphényle, (figure IV.7), on constate que la variation est linéaire aux erreurs expérimentales près. Les densités optiques étaient mesurées "au plateau" de l'absorption de l'anion, puis normalisées. Donc K n'est pas une constante indépendante de Φ_2, ce qui écarte l'hypothèse de l'équilibre. Par contre, les résultats suggèrent que le coefficient

de proportionnalité est constant.

$$\frac{K}{[\Phi_2^-]} = \frac{OD_{900}}{OD_{640}} \times \frac{\varepsilon_{640}}{\varepsilon_{900}}$$

Comme les coefficients d'extinction sont constants, OD_{900} et OD_{640} restent proportionnels quelles que soient les conditions, ce qui est bien l'indice que Φ_2^- est responsable aussi de la densité optique résiduelle à 900 nm. Nous pouvons donc conclure que si l'équilibre existe dans l'ammoniac, il n'en est pas de même dans le 1-2 DME. Par contre, l'anion Φ_2^- possède également une absorption de faible intensité dans le proche infra-rouge ($\varepsilon_{900} = 1800 \pm 300$ ℓ mol^{-1} cm^{-1})

5-2 - ANALYSE CINETIQUE

Le domaine des concentrations étudiées varie de 10^{-4} $mol.\ell^{-1}$ à 10^{-3} $mol.\ell^{-1}$. Il est limité supérieurement par la brève durée de vie de $\bar{e}_{solv}$ par rapport au temps de montée de l'impulsion (3 ns).

5-2-1 - Cinétique de disparition de l'électron solvaté

Les absorptions ont été mesurées en double détection et normalisées par rapport à la densité optique initiale OD_o à $\lambda = 900$ nm. La réaction (3) de capture de l'électron par le soluté Φ_2 entre en compétition avec la réaction de recombinaison de l'électron avec le cation (2)

$$\bar{e}_{solv} + \Phi_2 \rightarrow \Phi_2^- \qquad (3)$$

$$\bar{e}_{solv} + DMEH^+ \rightarrow DMEH \rightarrow Produits \qquad (2)$$

Les oscillogrammes de la figure (IV.8) montrent la décroissance de l'électron à $\lambda = 900$ nm en présence de biphényle ($c = 6.10^{-4}$ $mol.\ell^{-1}$) et la croissance de l'anion à $\lambda = 640$ nm avec une vitesse de balayage de 20 ns/division. La croissance de Φ_2^- est très rapide et est achevée en quelques dizaines de nanosecondes, comme la décroissance de $\bar{e}_{solv}$. A chaque

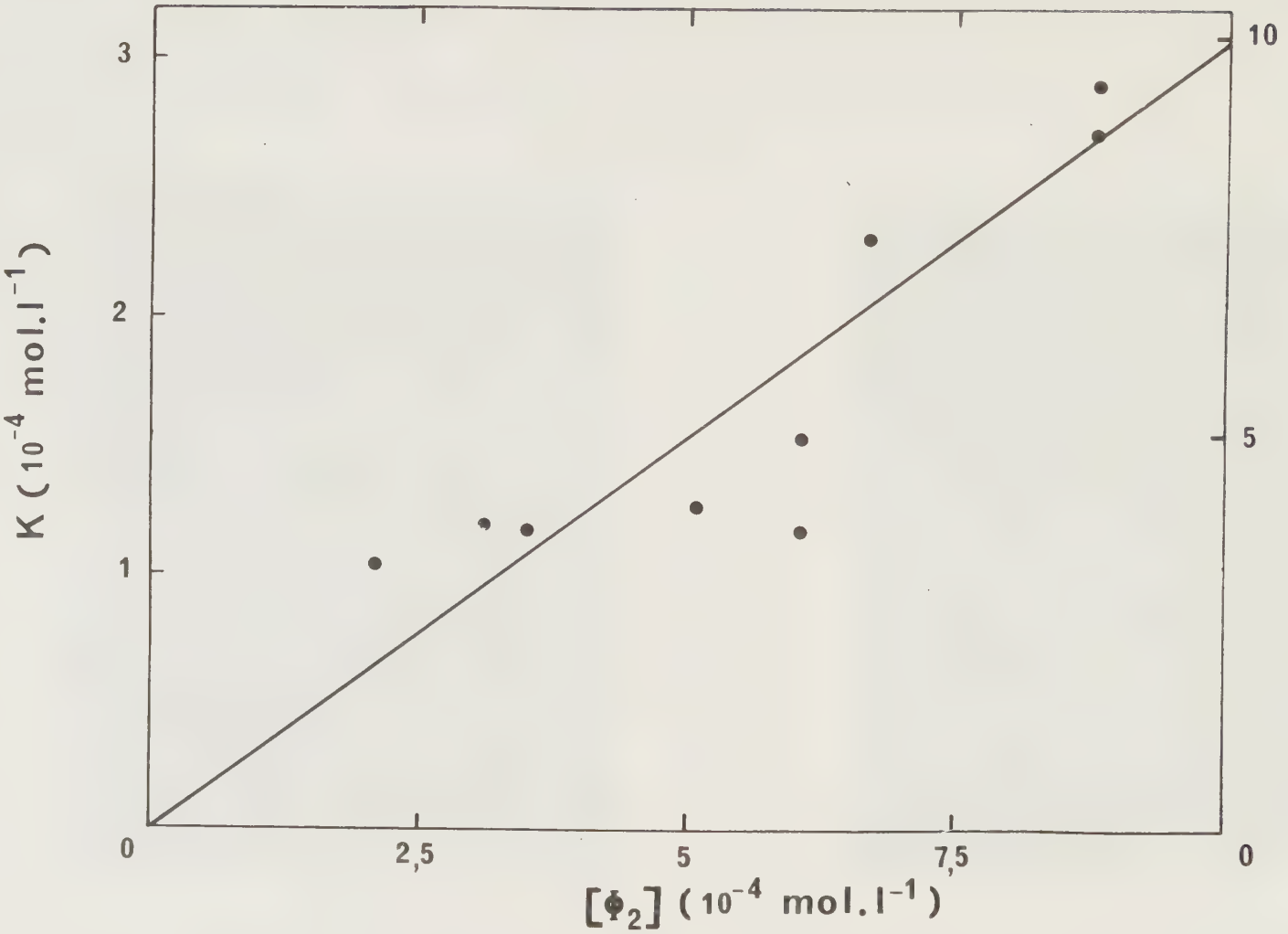


Fig. IV-7 : Valeur de l'expression : $K = \left[\Phi_2\right] \times \frac{(OD/\varepsilon)900}{(OD/\varepsilon)640}$

en fonction de la concentration de biphényle

Ordonnées à gauche: hypothèse de l'équilibre où OD_{900} est attribué à $\bar{e}_{solv}$.

Ordonnées à droite: hypothèse où OD_{900} est attribué à Φ_2^-

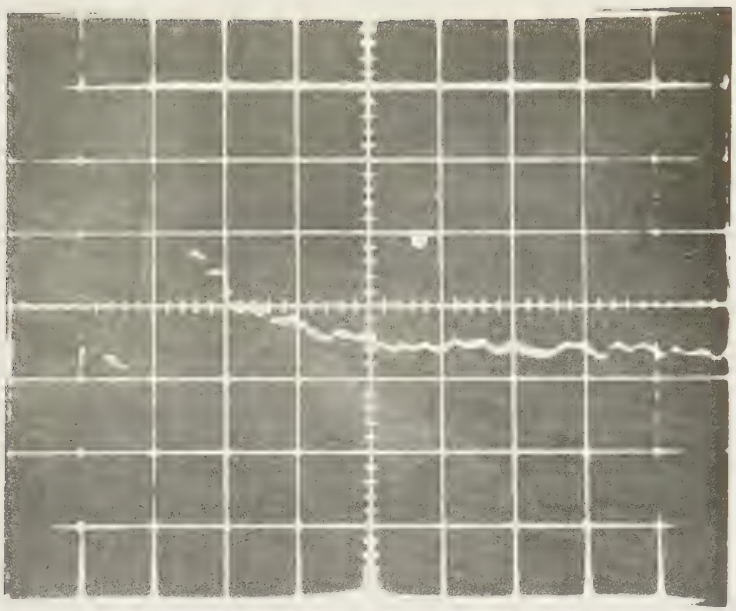
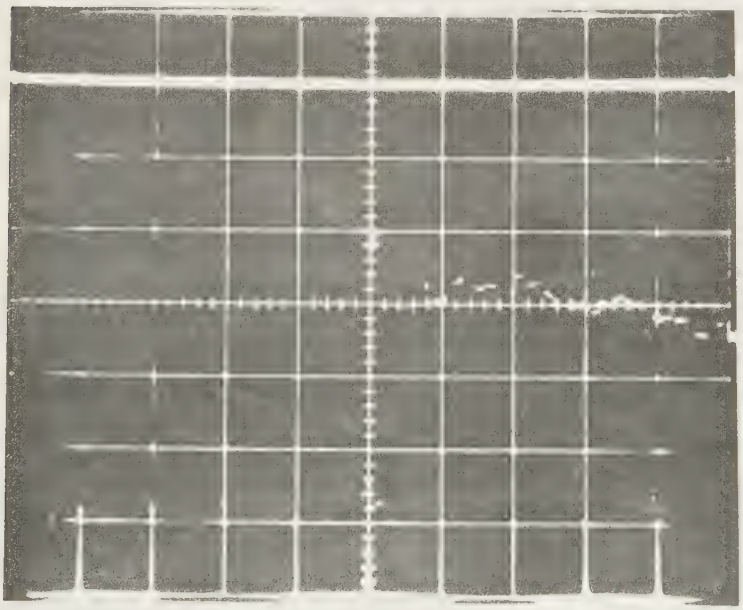


Fig.IV-8 : Décroissance de l'électron solvaté à λ= 900 nm en présence de biphényle (c= 6.10^{-4} mol ℓ^{-1}) (20 ns/division)



Croissance de l'anion biphényle à λ= 640 nm (20 ns/division)

concentration ces deux phénomènes sont de même durée. Nous savons cependant que l'absorption à $\lambda = 900$ nm se compose à la fois de l'absorption de $\bar{e}_{solv}$ et d'une faible absorption de Φ_2^-. A temps long ($t \geq 49$ ns), l'absorption résiduelle OD_r qui apparaît sur le spectre (Fig. IV.3) est seulement due à Φ_2^-. Tenant compte de la superposition de ces deux absorptions, nous avons porté log ($OD_{900nm} - OD_r$) en fonction du temps (Fig. IV.9). Nous obtenons des droites, dont la pente k_{obs} augmente avec la concentration, en accord avec la réaction (3). La figure (IV.9) montre que la décroissance de $OD_{\bar{e}_{solv}}$ en présence de Φ_2 est de pseudo premier ordre.

5-2-2 - Cinétique de disparition de Φ_2^-

Thomas et al. /93/ montrent que la cinétique de décroissance de l'anion anthracène et la cinétique de croissance du triplet de l'anthracène dans le cyclohexane sont corrélées comme si le premier était précurseur du second, selon la réaction :

$$A^+ + A^- \rightarrow {}^TA^* + A$$

On n'observe pas de corrélation ici entre la décroissance de Φ_2^- et la variation de l'absorption à 370 nm attribuée à ${}^T\Phi_2^*$. D'ailleurs nous n'avons pas observé non plus la formation de Φ_2^+ qui pourrait se neutraliser avec Φ_2^-. Il est donc probable que la décroissance de Φ_2^- est due à sa recombinaison avec le cation $DMEH^+$, mais dans ce cas la réaction ne produit pas de triplet.

5-2-3 - Constante de vitesse : $k(\bar{e}_{solv} + \Phi_2)$

La constante de vitesse de cette réaction $\bar{e}_{solv} - \Phi_2$ est obtenue à partir de la pente de la droite k_{obs} en fonction de la concentration de soluté (Fig.IV. 10). La valeur trouvée $k = (1,10 \pm 0,10).10^{11}.\ell.mol^{-1}.s^{-1}$ est de l'ordre de grandeur d'une constante de vitesse limitée par la diffusion entre espèces non chargées. You et Dorfman /25 / ont obtenu en présence de pyrène dans le 1-2 DME une valeur légèrement inférieure : $k = (6,5 \pm 0,7).10^{10}.\ell.mol^{-1}.s^{-1}$ et dans le THF : $k = (1,2 \pm 0,2).10^{11}\ell.mol^{-1}.s^{-1}$. Ces valeurs sont donc très proches.

5-3 - $G_{3ns}\ (\bar{e}_{solv})$

Nous savons que la constante diélectrique statique joue un rôle des plus importants dans la recombinaison $\bar{e}_{solv} - C^+$ et il est normal qu'il en soit ainsi également dans les modèles / 8 // 9 /. Compte-tenu de sa valeur dans le 1-2 DME, nous attendons que le rendement en électrons soit bien plus faible que dans les solvants polaires, tout au long de la décroissance de $\bar{e}_{solv}$.

La figure (IV.11) traduit la capture de $\bar{e}_{solv}$ par le biphényle. Elle représente la densité optique $OD(\Phi_2^-)$ au maximum des cinétiques. La grandeur $OD(\Phi_2^-)$ est liée au rendement $G(\Phi_2^-)$ par la relation

$$OD(\Phi_2^-) = \frac{G\varepsilon \times 10.\ell.D}{\mathcal{N}}$$

ce qui permet d'exprimer sur la figure (IV.11) les résultats sous la forme $G(\Phi_2^-) = f(\Phi_2)$. Puisqu'on connaît la constante de vitesse $k(\bar{e}_{solv} + \Phi_2)$, l'instant de la capture est assez bien représenté par $\tau_c \simeq \frac{0,69}{k.[\Phi_2]}$ qui est porté sur l'abscisse supérieure de la figure (IV.11).

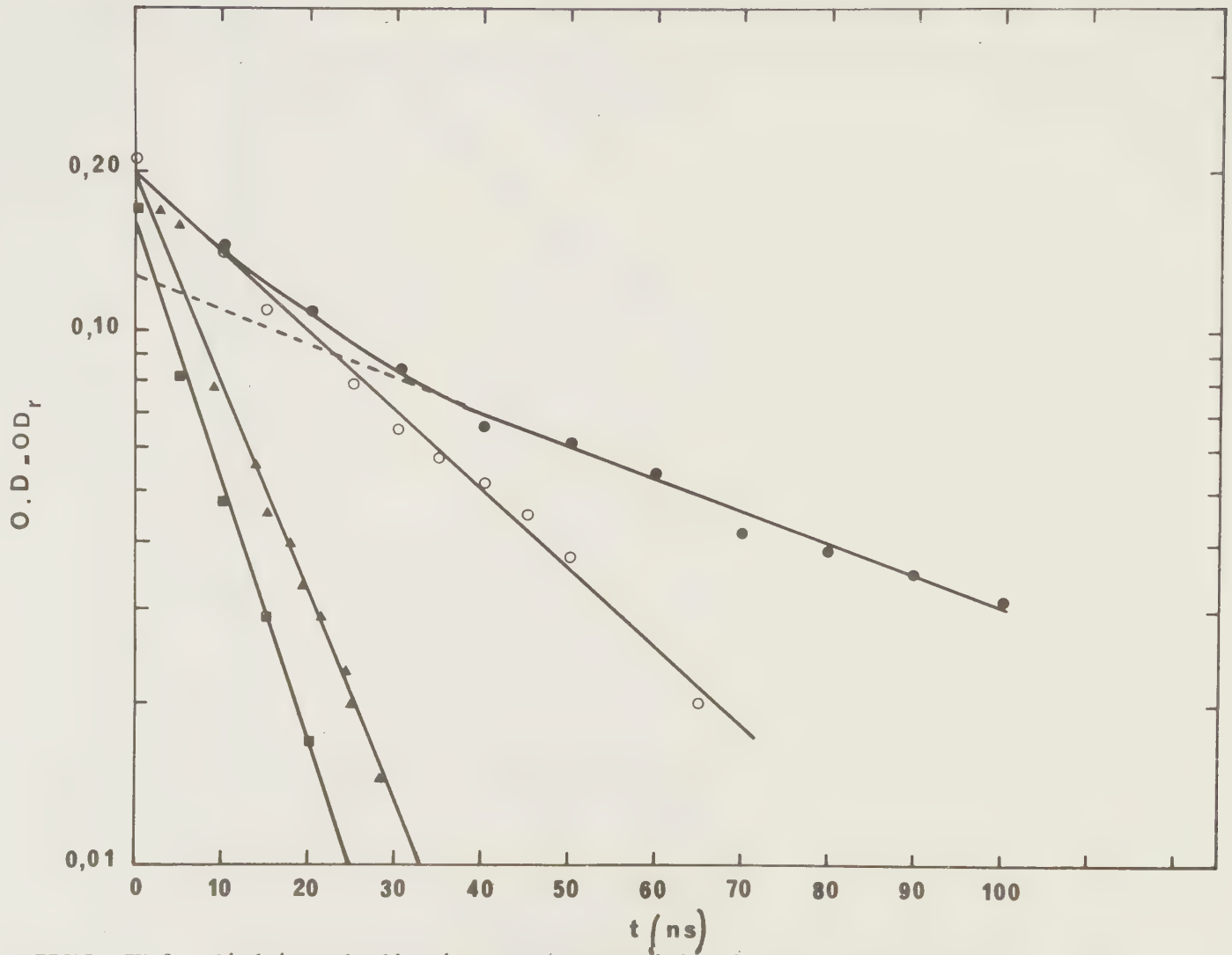


FIGURE IV.9 - Cinétiques de décroissance de $\bar{e}_{solv}$ à λ = 900 nm dans le 1-2 DME en présence de biphényle

● milieu pur ○ $3,5.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1} ▲ $6,0.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1} ■ $8,8.10^{-4}$ mol.ℓ^{-1}

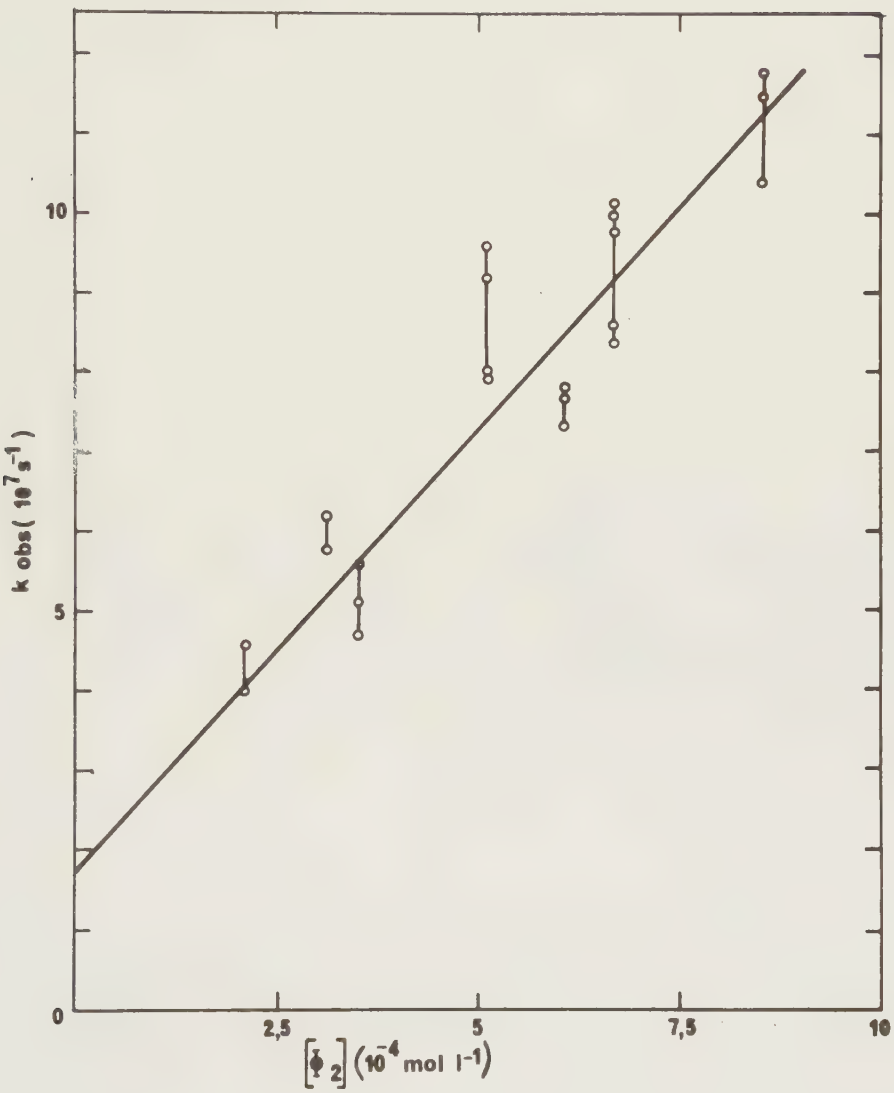


FIGURE IV.10 - k_{obs} en fonction de la concentration de biphényle

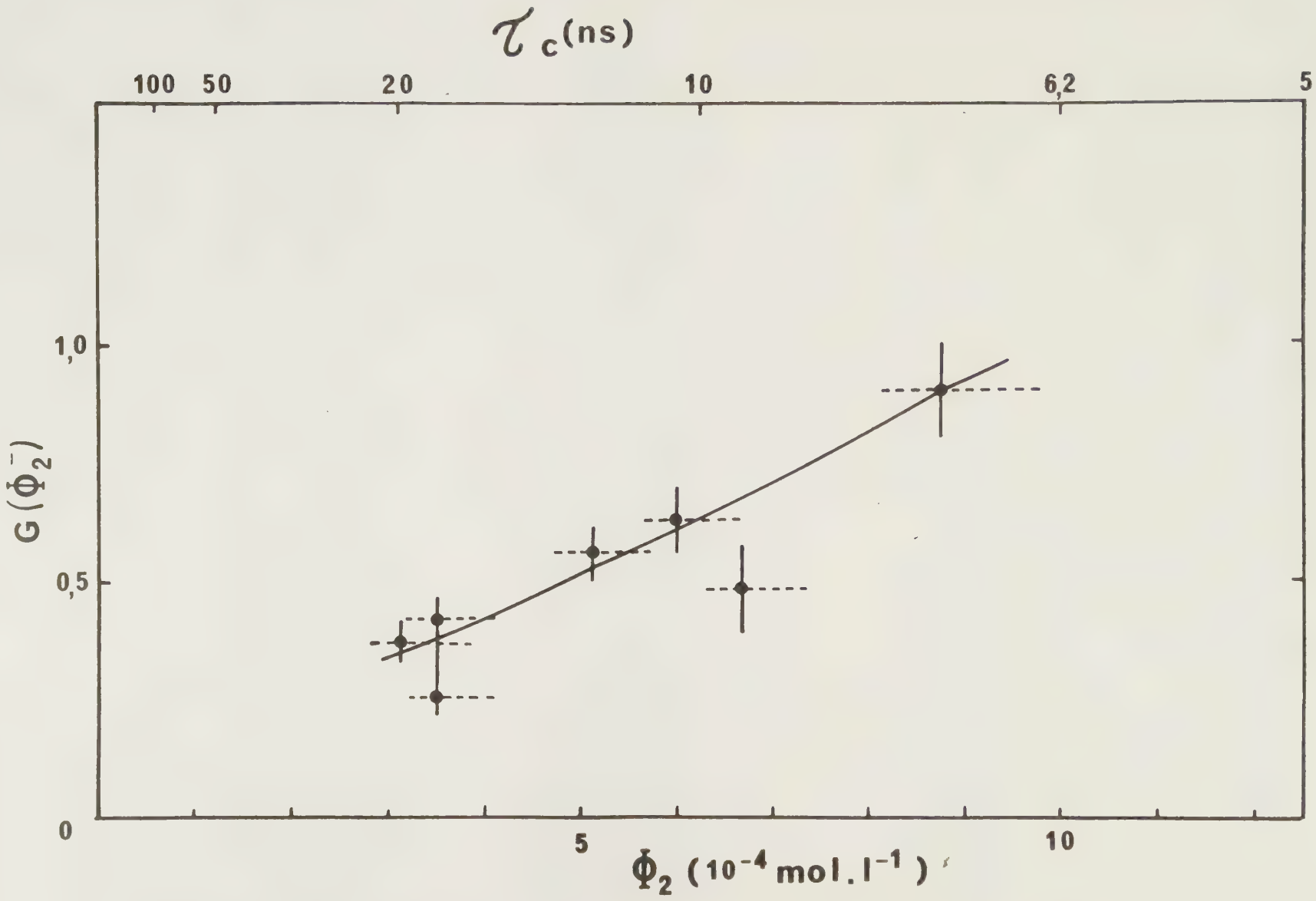


FIGURE IV.11 - $G(\Phi_2^-)$ en fonction de la concentration de biphényle dans le 1-2 DME - τ_c(ns) correspond au temps de capture des $\bar{e}_{solv}$ par le biphényle (réaction 3)

On voit que la concentration de Φ_2 nécessaire pour capter $\bar{e}_{solv}$ en quelques nanosecondes est de $[\Phi_2] \simeq 8{,}5\,10^{-4}$ mol.ℓ^{-1} et $G(\Phi_2^-)$ est alors : 0,90 ± 0,10. Nous pouvons donc estimer que :

$$G_{7ns}(\bar{e}_{solv}) = 0{,}90 \pm 0{,}10$$

Cependant entre 3 ns et 7 ns la décroissance de $\bar{e}_{solv}$ est rapide et nous pouvons estimer que, dans cet intervalle de temps celui-ci a décru d'environ 25 %, ce qui nous a conduits à évaluer le rendement en électrons solvatés à 3 ns à :

$$G_{3ns}(\bar{e}_{solv}) = 1{,}1 \pm 0{,}1$$

D'après la densité optique de l'électron solvaté $OD_{\bar{e}_{solv}}$ mesuré, on peut calculer le produit $G\varepsilon$ de l'électron solvaté à λ = 900 nm et de là, connaissant $G_{\bar{e}_{solv}}$, le coefficient d'extinction $\varepsilon_{\bar{e}_{solv}}$

$$G_{3ns}(\bar{e}_{solv}) \times \varepsilon_{\bar{e}_{solv}}(900\ nm) = 6{,}7.10^3$$

d'où $$\varepsilon_{900}(\bar{e}_{solv}) = (6{,}0 \pm 0{,}6).10^3.\ell.mol^{-1}.cm^{-1}$$

C'est une valeur qui concorde en effet dans les limites de la précision avec celle, plus approximative, que l'on obtiendrait par extrapolation du spectre de You et Dorfman /25/:

$$\varepsilon_{900}(\bar{e}_{solv}) = (6800 \pm 1200)\ \ell.mol^{-1}.cm^{-1}$$

La courbe de la figure (IV.11) qui représente $G(\Phi_2^-)$ en fonction de la concentration de biphényle traduit en fait l'efficacité de la capture de $\bar{e}_{solv}$ par le biphényle, en compétition avec les réactions de $\bar{e}_{solv}$ avec les cations ou les radicaux. A faible concentration, on peut consi-

dérer que Φ_2 réagit essentiellement avec les électrons ayant diffusé des "grappes" (électrons solvatés dits "libres") selon les lois de la cinétique homogène. A concentration croissante de Φ_2, la compétition entre les réactions intra-grappes de $\bar{e}_{solv}$ et sa capture par Φ_2 est de plus en plus favorable à celle-ci et Φ_2 réagit avec une fraction des électrons dits "géminés", dont le sort est de disparaître très rapidement dans les zones de distribution des deux espèces. Cette compétition est souvent bien représentée par l'expression semi-empirique proposée par Warman et al. /95 / :

$$G(S') = G_{el} + G_{eg}\left[\frac{(bS)^{1/2}}{1 + (bS)^{1/2}}\right]$$

où G_{el} = rendement en électrons solvatés qui diffusent hors des grappes

G_{eg} = rendement en électrons géminés avec :

$$G_o = G_{el} + G_{eg}$$

b = paramètre qui décrit la compétition entre la capture des électrons par le soluté (S) et la recombinaison électron-cation.

S' = produit de la réaction du capteur avec l'électron.

Nous avons essayé de tracer $G(\Phi_2^-)$ en fonction de $(bS)^{1/2}$, mais la concentration de soluté ajouté est trop petite et ne permet d'obtenir seulement que le produit $G_{eg}xb$. Nous n'avons pas de moyen d'ajuster indépendamment ces paramètres.

Toutefois G_{el} doit être proche de la valeur la plus basse $G(\Phi_2^-)$ que nous trouvons à 2.10^{-4} mol.ℓ^{-1}, c'est-à-dire $G_{el} \simeq 0,25$.

6 - ETUDE EN MILIEU BASIQUE

Nous rappelons que nous avons été amenés à examiner si dans ce milieu le rendement en électrons pouvait être supérieur au rendement en milieu pur comme cela a été observé dans plusieurs amines /19//20/.

6-1 - EXPERIENCES PRELIMINAIRES DE PHOTODETACHEMENT

Quelques expériences préliminaires d'irradiation à la lampe U.V. (λ = 316 nm) sur un échantillon de 1-2 DME en présence d'alcoolate de potassium ont échoué quant à la production d'électrons stables par photodétachement. Nous ne pouvons en fait rien conclure de ces expériences négatives car, dans cette expérience où l'on observe $\bar{e}_{solv}$ au bout d'un temps relativement long (quelques minutes), il est nécessaire que le degré de pureté soit encore plus élevé que dans les méthodes impulsionnelles et il n'est pas certain que cette condition fût satisfaite. De plus le rendement de photodétachement pourrait être très faible, au cas par exemple où la réaction inverse de recombinaison serait très rapide :

$$A^- \xrightarrow{h\nu} A^{-*} \longrightarrow A + \bar{e}_{solv}$$

$$\text{recombinaison}$$

C'est pourquoi nous avons préféré étudier l'échantillon par radiolyse pulsée, bien que nous ne connaissions pas le rendement avec lequel l'état excité de l'anion pouvait se dissocier en donnant $\bar{e}_{solv}$.

6-2 - RADIOLYSE PULSEE EN MILIEU BASIQUE

Des échantillons de la même solution basique dans le 1-2 DME que ci-dessus ont donc été soumis aux impulsions brèves de l'accélérateur d'électrons.

6-2-1 - Spectres d'absorption des espèces transitoires

Les spectres d'absorption des espèces transitoires formées après irradiation sont représentés (Fig.IV.12) en fin d'impulsion et à temps plus long (t =100 ns, t = 600 ns), après normalisation des densités optiques à la longueur d'onde de référence. Le spectre d'absorption présent en fin d'impulsion est déjà différent de celui que l'on observe en

milieu pur et que l'on attribue à l'électron solvaté isolé. En effet en présence de cations métalliques M^+, les électrons solvatés formés par l'impulsion s'associent très vite avec les cations. S'ils sont en faible concentration, on peut voir successivement apparaître $\bar{e}_{solv}$ isolé, puis la paire $(\bar{e}_{solv}, M^+)$ et enfin $(\bar{e}_{solv}, M^+, \bar{e}_{solv})$, qui est l'agrégat le plus abondant dans les solutions de métaux alcalins. De nombreuses expériences en radiolyse pulsée /83/ ont montré que dans les solutions de métaux alcalins ces espèces existent en équilibre :

$$\bar{e}_{solv} + M^+ \rightleftarrows (\bar{e}_{solv}, M^+)$$

$$\bar{e}_{solv} + (\bar{e}_{solv}, M^+) \rightleftarrows (\bar{e}_{solv}, M^+, \bar{e}_{solv}) \quad \text{ou} \quad M^-$$

et sont caractérisées par des propriétés optiques bien distinctes : (Fig.IV.13)

- Une large bande d'absorption située dans l'infra-rouge et attribuée à l'électron solvaté isolé.

- Une bande d'absorption due à la paire $(M^+, \bar{e}_{solv})$ se situant dans le proche infra-rouge, nettement distincte de celle de $\bar{e}_{solv}$ et qui dépend de la nature du cation M^+.

- Une bande d'absorption attribuée à l'agrégat $(\bar{e}_{solv}, M^+, \bar{e}_{solv})$ située dans le visible, et dont le maximum d'absorption dépend aussi de la nature du cation. L'attribution de la bande visible est due à Matalon et al. /82/ qui ont suggéré que les transitions responsables de ces bandes d'absorption sont semblables aux bandes de C.T.T.S. (Transfert de charge au solvant) de nombreux anions /96-97/.

Dans nos expériences, le spectre d'absorption en fin d'impulsion présente un maximum à 950 nm (Fig.IV.12). Nous attribuons cette absorption à l'espèce $(\bar{e}_{solv}, K^+)$ par analogie avec les spectres obtenus par radiolyse pulsée de solutions de métaux alcalins dans les éthers /83/.

Donc en fin d'impulsion la réaction suivante a déjà eu lieu :

$$\bar{e}_{solv} + K^+ \rightarrow (\bar{e}_{solv}, K^+)$$

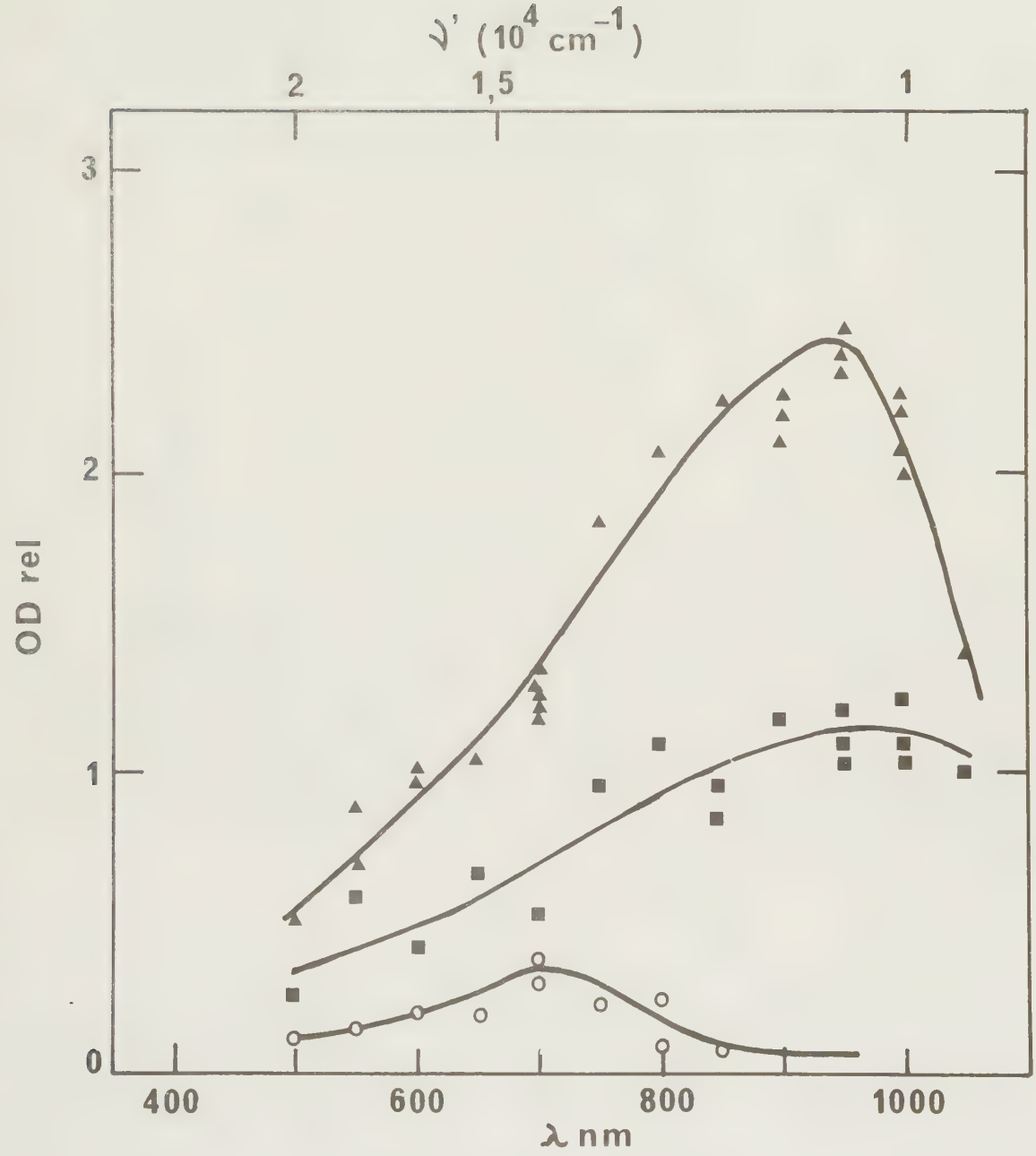


FIGURE IV.12 - Spectres d'absorption des espèces transitoires formées après irradiation dans le 1-2 DME en présence d'éthanolate de potassium

▲ t = 3 ns

■ t = 100 ns

○ t = 600 ns

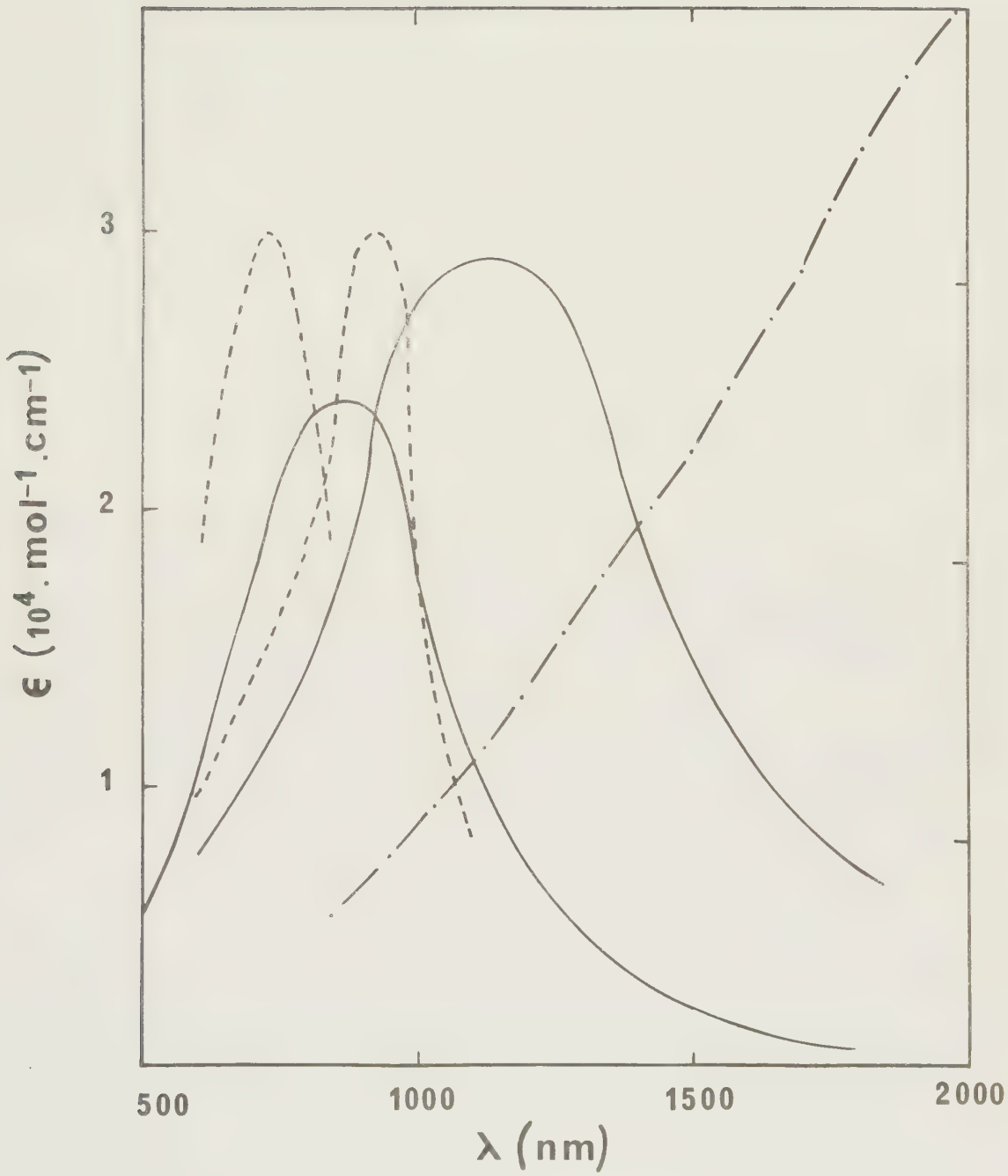


FIGURE IV.13 - Spectres d'absorption transitoires des différentes espèces formées après irradiation dans les solutions de métaux alcalins (extrait du Colloque Weyl /83/)

-.-. : $\bar{e}_s$ isolé ---- : le trimère ($\bar{e}_s$, M^+, $\bar{e}_s$)

--- : la paire (M^+,$\bar{e}_s$)

Le spectre tracé à 50 ns montre qu'il s'agit toujours de la même espèce, mais l'intensité de la bande a décru.

L'absorption à temps long qui présente un maximum a λ = 720 nm est beaucoup moins intense. Nous l'attribuons au trimère $(\bar{e}_s, Na^+, \bar{e}_s)$ dont le spectre est connu dans le 1-2 DME /81/. Il se serait formé lentement par échange des cations K^+ contre Na^+ des parois et agrégation :

$$(\bar{e}_{solv}, K^+) + Na^+ \rightarrow (\bar{e}_{solv}, Na^+) + K^+$$

$$(\bar{e}_{solv}, Na^+) + \bar{e}_{solv} \rightarrow (\bar{e}_{solv}, Na^+, \bar{e}_{solv})$$

6-2-2 - Cinétique des espèces transitoires

L'évolution des spectres d'absorption montre qu'entre t = 3 ns et t = 50 ns la cinétique de disparition de l'espèce $(\bar{e}_{solv}, K^+)$ est rapide. Sa décroissance obéit à une loi de pseudo-1er ordre sauf dans les quelques premières nanosecondes où la déviation est sans doute due à des processus de recombinaison non homogène.

A temps long l'espèce $(\bar{e}_{solv}, K^+)$ continue de disparaître mais l'agrégat $(\bar{e}_{solv}, Na^+, \bar{e}_{solv})$ la remplace, au moins partiellement. Si cette réaction était le seul processus de disparition de $(\bar{e}_{solv}, K^+)$ la variation de l'absorption observée à chaque longueur d'onde correspondrait à la différence entre l'absorption due au trimère $(\bar{e}_{solv} Na^+, \bar{e}_{solv})$ et l'absorption due à $(K^+, \bar{e}_{solv})$. L'établissement de cette corrélation nécessiterait de connaître les coefficients d'extinction de ces espèces, mais nous ne disposons pas de ces données. Cependant dans la première partie de la cinétique (t < 50 ns) le spectre reste identique à lui-même et $(\bar{e}_{solv}, K^+)$ disparaît sans donner l'agrégat Fig.(IV12).La paire disparaît donc selon une autre réaction, probablement la neutralisation avec le cation parent $DMEH^+$:

$$(\bar{e}_{solv}, K^+) + DMEH^+ \rightarrow DMEH + K^+$$

Dans cette étape il est certain qu'on n'assiste pas à une formation supplémentaire de $\bar{e}_{solv}$ donnant $(\bar{e}_{solv}, K^+)$ comme on l'a observé dans les amines /19/ /20/.

Dans la 2ème partie (50 ns-300 ns) cette réaction coexisterait donc avec la réaction de formation du trimère. Faute de connaître les coefficients d'extinction, on ne peut pas calculer la correspondance entre la décroissance de la paire et la formation du trimère. En conclusion il semble donc qu'il n'y ait pas d'augmentation du rendement en milieu basique.

B - DISCUSSION

Nous allons d'abord donner une estimation de la valeur de la constante de vitesse limitée par la diffusion k^{o}_{diff} pour la recombinaison électron cation, puis nous nous proposons à partir des résultats expérimentaux obtenus en présence du cation que nous avons ajouté, d'évaluer la constante de vitesse à dilution infinie pour la comparer avec la constante limitée par la diffusion, et enfin d'examiner son influence sur le rendement en électrons solvatés.

1 - CALCUL DE LA CONSTANTE DE VITESSE LIMITEE PAR LA DIFFUSION

Nous rappelons que dans le cas de réactions élémentaires entre espèces non chargées en solution, les étapes peuvent se décomposer ainsi :

1° l'étape de diffusion des réactifs l'un vers l'autre.
2° l'étape de réaction entre les espèces avec formation éventuelle d'un complexe de durée de vie instable.
3° l'étape de diffusion des produits qui se séparent l'un de l'autre.

Pour les réactions limitées par la diffusion, c'est-à-dire lorsque l'étape 2 est extrêmement rapide et que la vitesse de réaction est limitée par cette étape, l'équation de Smoluchowski donne l'expression de la constante de vitesse limite à force ionique nulle :

$$k^{o}_{diff}(\ell.mol^{-1}.s^{-1}) = \frac{4\pi r \mathcal{D} N^{o}}{1000} \left\{ \frac{z_+ z_- e^2}{r\,dkT} \Big/ \exp \frac{z_+ z_- e^2}{r\,dkT} - 1 \right\}$$

où

$\mathcal{D}$ = coefficient de diffusion mutuelle = $\mathcal{D}_{\bar{e}_{solv}} + \mathcal{D}_{DMEH^+}$
Le coefficient de diffusion $\mathcal{D}_{DMEH^+}$ est négligeable devant $\mathcal{D}_{\bar{e}_{solv}}$

r = rayon de réaction

d = constante diélectrique statique

z_- = charge de l'anion; z_+ = charge du cation

T = température absolue (K)

k = constante de Boltzman

La mobilité μ_e de l'électron solvaté, et par conséquent son coefficient de diffusion $\mathcal{D}_{\bar{e}_{solv}}$, ne sont pas connus dans la littérature. Nous avons pu obtenir une estimation de la mobilité de l'électron solvaté isolé d'après les valeurs des conductivités des tetraphénylborures, $(Na^+)(BPh_4^-)$ et $(Cs^+)(BPh_4^-)$ qui ont été mesurées dans le 1-2 DME à différentes températures par Carvajal et al. /98/. En supposant un rapport d'environ 4 à 5 entre la mobilité de $\bar{e}_{solv}$ isolé et celle d'un cation de taille moyenne - ce qui est généralement le cas dans les autres solvants - et en portant les valeurs de conductivités de Na^+ en fonction de la température, nous avons estimé par extrapolation jusqu'à la température ordinaire le coefficient de diffusion et la mobilité de l'électron solvaté isolé :

$$\mathcal{D}_{\bar{e}_{solv}} = (1,90 \pm 0,90)\ 10^{-5}\ cm^2.s^{-1}$$

$$\mu_{\bar{e}_{solv}} = (7,50 \pm 2)\ 10^{-3}\ cm^2.v^{-1}.s^{-1}$$

La valeur obtenue est d'un ordre de grandeur très raisonnable comparativement aux valeurs de mobilités d'$\bar{e}_{solv}$ isolés dans un certain nombre d'éthers trouvées par Dodelet et al. /99/. Toutefois, la mobilité trouvée peut être légèrement surestimée dans notre calcul, c'est pourquoi nous avons choisi la mobilité de Dodelet et al. /99/ pour le calcul de la constante de vitesse limitée par la diffusion : $\mu_e = (4 \pm 2) 10^{-3}.cm^2.v^{-1}.s^{-1}$
En choisissant un rayon de réaction $r = 4$ Å nous obtenons ainsi la valeur calculée de la constante de vitesse limitée par la diffusion à dilution infinie:

$$k^o_{diff} = (2 \pm 0,5)\ 10^{12}\ \ell\ mol^{-1}s^{-1}$$

Cette valeur est de deux ordres de grandeur environ supérieure à la valeur $\frac{k_{obs}}{c}$ (voir § A-4) que nous avons déterminée dans les conditions

particulières de concentration de l'ion $DMEH^+$ (10^{-4} à 10^{-3} mol.ℓ^{-1}).

La théorie de Debye-Hückel Bjerrum permet de calculer dans le cas de solutions réelles les écarts au comportement idéal dûs aux interactions électrostatiques entre les ions. La vitesse de réaction :

$$DMEH^+ + \bar{e}_{solv} \xrightarrow{k} DMEH \qquad (2)$$

est proportionnelle aux produits des concentrations des espèces par leurs coefficients d'activité γ, où γ est une fonction de la force ionique du milieu qui traduit l'effet des interactions électrostatiques entre les ions libres lors de leur déplacement.

$$-\frac{d[\bar{e}_{solv}]}{dt} = k\left([DMEH^+]\cdot\gamma_{DMEH^+} \times [\bar{e}_{solv}]\cdot\gamma_{\bar{e}_{solv}}\right)$$

ou encore :

$$\log\left(\frac{k_{obs}}{c}\right) = \log k^o_{exp} + \log \gamma_{DMEH^+}\cdot\gamma_{\bar{e}_{solv}}$$

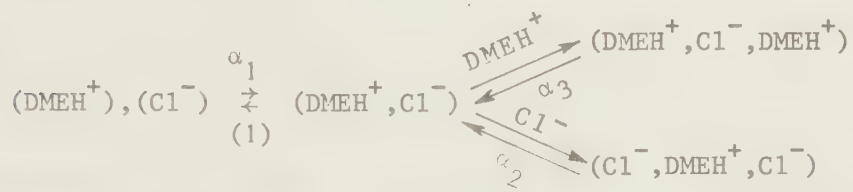
avec k^o_{exp} = valeur expérimentale de la constante de vitesse de second ordre à force ionique nulle.

La constante de pseudo 1er ordre k_{obs} n'est pas une fonction linéaire simple de la concentration c de l'acide car, du fait de l'association des ions en paires et aggrégats, $[DMEH^+] << c$. La concentration $DMEH^+$ est une fonction complexe de c, de même que γ qui dépend aussi de la fraction des espèces effectivement chargées. Pour évaluer k^o_{exp} il faut connaître $[DMEH^+] = \alpha.c$ où α est le coefficient de dissociation, et aussi le coefficient d'activité γ. Souvent les effets de l'association et de la force ionique qui augmentent avec c impliquent que $\frac{k_{obs}}{c}$ diminue avec c pour les réactions entre charges de signe opposé.

En ce qui concerne la réaction électron-cation qui nous intéresse, la figure (IV. 5) montre que le rapport $\frac{k_{obs}}{c}$ varie peu. Nous allons essayer de comprendre ce phénomène.

1-1 - ASSOCIATION DES IONS

La situation est complexe du fait de la coexistence probable de plusieurs équilibres comme ils existent par exemple dans les solutions de métaux alcalins :



où α_1, α_2, α_3 sont les coefficients de dissociation de chacune des espèces dont l'abondance varie selon la concentration totale en ions H^+ ajoutée. Cette tendance à la formation de paires d'ions est d'autant plus importante que la constante diélectrique du solvant est petite - ce qui est le cas ici - et que les rayons des ions sont plus faibles. On calcule qu'à 10^{-4} mol.ℓ^{-1},50 % des espèces sont associées et qu'à 10^{-3} mol.ℓ^{-1} la fraction associée est de 90 % d'après les valeurs des constantes de dissociation données pour différents sels par Carvajal et al. /98/ qui ne considèrent que l'équilibre (1) de formation de la paire. En réalité les associations sont beaucoup plus complexes et les charges sont portées davantage par les agrégats que par les ions isolés dont la fraction est négligeable mêmes à 10^{-4} mol ℓ^{-1}. Dans ce cas la constante de vitesse expérimentale serait multipliée par un facteur compris entre 2 et 10.

1-2 - EFFET DE FORCE IONIQUE

La fraction des ions libres serait très faible. La réaction de $\bar{e}_{solv}$ peut donc avoir lieu avec les différentes espèces :

$$\bar{e}_{solv} + \left[DMEH^+\right] \longrightarrow k_2 \qquad (2)$$

$$\bar{e}_{solv} + \left[DMEH^+, Cl^-\right] \longrightarrow k_5 \qquad (5)$$

$$\bar{e}_{solv} + \left[Cl^-, DMEH^+, Cl^-\right] \longrightarrow k_6 \qquad (6)$$

$$\bar{e}_{solv} + \left[DMEH^+, Cl^-, DMEH^+\right] \rightarrow k_7 \qquad (7)$$

Selon que $\bar{e}_{solv}$ réagit avec une espèce chargée positivement, négativement ou un neutre, la correction de la force ionique diffère et la constante de vitesse limitée par la diffusion peut varier de 10^{12} pour les réactions (2) et (7) à 10^{10} pour la réaction (5) et à 10^{9} pour la réaction (6).

Par exemple pour une solution de $(ClO_4^-)(Cu^{++})$ dans NH_3 de concentration 4.10^{-2} mol.ℓ^{-1}, on calcule que le rapport de la constante de vitesse limitée par la diffusion à la constante de vitesse expérimentale n'est que de 2,5. En ce qui concerne DMEH, l'effet de la force ionique n'est probablement pas grand, les ions étant monovalents. La constante de vitesse expérimentale serait multipliée par un facteur 2 ou 3 si l'on tient compte de la force ionique.

Donc en fait la valeur de la constante de vitesse expérimentale dépendrait davantage de l'association des espèces en équilibre. Mais ces équilibres sont multiples et on peut comprendre que dans le domaine examiné on n'observe pas de modification notable de $\frac{k_{obs}}{c}$. En tenant compte à la fois de la force ionique et de l'effet des ions, on atteindrait la valeur d'environ $2\ 10^{11}$ ℓ.mol^{-1}.sec^{-1} qui n'est pas très loin de la limite de diffusion.

1-3 - $G_{3ns}(\bar{e}_{solv})$

Nous savons que le rendement en électrons solvatés mesuré à un temps donné est la différence entre le rendement d'ionisation initiale G_o et le rendement de recombinaison de $\bar{e}_{solv}$, $G_{rec}(t)$ avec les diverses espèces présentes après irradiation dans le liquide ; $G_{rec}(t)$ dépend lui-même de la constante diélectrique du milieu, du coefficient de diffusion mutuelle des espèces, de la constante de recombinaison $\bar{e}_{solv}$-cation, etc...

Dans le cas du 1-2 DME, la valeur du rendement observé à 3 ns ($G_{3ns}(\bar{e}_{solv}) = 1,1 \pm 0,1$) rend bien compte qu'un certain nombre de recombinaisons de l'électron solvaté avec des espèces transitoires se sont produites pendant 3 ns ; elles sont favorisées par la faible valeur de la constante diélectrique du milieu, par la constante de vitesse élevée de recombinaison de $\bar{e}_{solv}$ avec le cation dont la valeur est proche de la cons-

tante de vitesse limitée par la diffusion et par la valeur du coefficient de diffusion de $\bar{e}_{solv}$ (tableau IV.3) qui est par exemple dix fois plus élevée que dans les alcools. Il n'est pas étonnant, compte-tenu des valeurs de d, $\mathcal{D}$, $k(\bar{e}_{solv}-C^+)$, que le rendement, partant d'une valeur initiale de $G_o \sim 4-5$ ne soit plus que de $G_{3\ ns} = 1,1$ après 3 ns. Nous allons examiner la situation dans les autres solvants.

2 - COMPARAISON AVEC LES AUTRES SOLVANTS

Le tableau IV.3 présente différents solvants dans lesquels on connait $G_{\bar{e}_{solv}}$ et pour lesquels nous avons rassemblé les données sur $\lambda_{max}(\bar{e}_{solv})$, la mobilité de $\bar{e}_{solv}$ et les constantes de vitesse de recombinaison avec le radical et avec le cation, en comparant les valeurs expérimentales et les valeurs calculées de diffusion . Cette valeur calculée k_{diff} est indicative car elle est basée : 1°) sur des rayons d'interactions estimés, 2°) sur l'hypothèse, sauf pour H_2O, que le coefficient de diffusion du cation est négligeable vis à vis de celui de $\bar{e}_{solv}$ et 3°) en admettant que la constante diélectrique reste égale à la constante statique même au moment où les ions sont très rapprochés.

Comme nous l'avons expliqué, les modèles de diffusion existants impliquent que la recombinaison entre espèces chargées sous l'influence du champ coulombien soit facilitée lorsque la constante diélectrique est faible. Dans le cas des hydrocarbures - d comprises entre 0,1 et 2 - les constantes de recombinaison sont très grandes et proches des valeurs limitées par la diffusion (tableau IV.3). Toutefois il s'agit sans doute ici de la recombinaison de $\bar{e}_{solv}$ avec l'ion primaire et C^+ représente l'hydrocarbure ionisé $(C_nH_n)^+$:

$$\bar{e}_{solv} + (C_n\ H_n)^+ \rightarrow (C_nH_n) .$$

On a peu d'information actuellement sur la diffusion possible de la charge C^+. Il est parfois supposé qu'elle migre très vite par résonance. Pour les autres solvants, C^+ est le cation secondaire formé par addition d'un proton. Il est certain que les mobilités de ces cations sont très variables. Pour l'éther 1-2 DME, nous avons supposé que $\mu(DMEH^+)$ et $\mathcal{D}(DMEH^+)$ étaient négligeables devant $\mu_{\bar{e}_{solv}}$ et $\mathcal{D}_{\bar{e}_{solv}}$. De même on sait que $\mu_{NH_4^+}/\mu_{\bar{e}_{solv}}$ est de 1/6.

Par contre, dans les alcools et l'eau, $\mu_{ROH_2^+}/\mu_{\bar{e}_{solv}}$ et $\mu_{H_3O^+}/\mu_{\bar{e}_{aq}}$ sont de l'ordre de 2, car dans ces solvants le proton se déplace très vite à travers les liaisons hydrogène entre molécules.

Dans le 1-2 DME, comme dit plus haut, et dans les alcools ($18<d<33$) les constantes de vitesse de recombinaison $e_{solv}-C^+$ sont à peine plus faibles que les constantes limites de diffusion k_{diff}. Les constantes k_{exp} et k_{diff} sont proches dans l'éther et les alcools pour les raisons données plus haut même si les constantes diélectriques sont plus grandes et les mobilités plus petites dans les alcools que les éthers. (les électrons solvatés sont d'ailleurs plus profondément piégés dans les alcools ($E_{max} \simeq 1,8$ eV) que dans les éthers ($E_{max} \simeq 0,6$ eV), ce qui va de pair avec les valeurs relatives des mobilités).

Les constantes de vitesse $k\ (\bar{e}_{solv} + R°)$ sont pour le 1-2 DME et les alcools probablement faibles par rapport à $k\ (\bar{e}_{solv} + C^+)$. Le rendement $G\bar{e}_{solv}$ est donc le résultat d'un processus assez proche de celui des modèles impliquant seulement une diffusion.

Par contre dans l'ammoniac, de constante diélectrique proche de celle des alcools, mais où la constante de recombinaison expérimentale peut être de plusieurs ordres de grandeur inférieure à la limite de diffusion, ou aussi dans N_2H_4, la réaction $k(\bar{e}_{solv} + R°)$, peut être beaucoup plus efficace puisqu'elle semble limitée par la diffusion. Il est donc nécessaire de substituer au modèle de recombinaison par diffusion avec le cation seul, un modèle plus élaboré de recombinaison avec la cation où le radical, distribués géométriquement à l'origine d'une manière très rapprochée, et dans lequel le rendement $G\bar{e}_{solv}$ résultera du facteur de réaction à chaque rencontre. Le facteur étant faible pour $k(\bar{e}_{solv} - C^+)$ dans NH_3 et N_2H_4, $G\bar{e}_{solv}$ est bien plus élevé que dans les alcools.

Dans l'eau, de constante diélectrique beaucoup plus élevée ($d_{25°C} = 78$), la constante de vitesse expérimentale est environ 5 fois plus faible que la constante de vitesse calculée et la constante de vitesse avec le radical ($k(\bar{e}_{solv} + R = 2.10^{10}\ \ell.mol^{-1}.s^{-1}$) concurrence la réaction de recombinaison avec le cation $k(\bar{e}_{solv} - C^+)$. Les processus ne sont pas très loin d'être limités par la diffusion mais k_{diff} étant faible il n'est pas surprenant que

Solvant	d	λ_{max} (nm)	E (eV)	$\mu_{\bar{e}_s}$ ($cm^2.V^{-1}.s^{-1}$)	$k(\bar{e}_{solv}+C^+)$		$k(\bar{e}_{solv}+R^\cdot)$	$G_{\bar{e}_{solv}}$	$k(\bar{e}_{solv}+\Phi_2)$
					k_{exp}	k_{diff}			
cyclohexane	2,0			0,35 ± 0,03 (1)	$(2\mp0,7).10^{14}$	$\sim10^{14}$		0,10	$2,6.10^{12}$
n hexane	1,9			0,09 ± 0,01	$1,1.10^{14}$	$\sim10^{14}$			
n pentane	1,84	>1500	<0,83	0,07				0,15	
diméthyléther	7,4 a								
diéthyléther	4,3	2300	0,54	$5,1.10^{-3}$					
dimopyléther	3,43			$3,7.10^{-3}$ (3)					
disutyléther	3,14			$3,4.10^{-3}$					
1-2 DME	4,5	2050	0,60	$7,5.10^{-3}$ (d)	$(2\pm0,5).10^{10}$	$(2\pm0,5)10^{12}$		1,1 ±0,1 (d)	$(1,10\pm0,10).10^{11}$
THF	11,6 b	2100	0,58	$3,1.10^{-3}$ (3)				0,39	
MTHF	11	2150	0,57						
2 propanol	18,3	820	1,51		$1,67.10^{10}$	$1,6.10^{10}$			
1 propanol	20,1	740	1,67		$2,55.10^{10}$	$2,2.10^{10}$ (2)		1,2	
éthanol	25,1	700	1,77	$2,6.10^{-4}$	$4,5.10^{10}$	$4,1.10^{10}$		1,5-1,7	$(0,43\pm0,07).10^{10}$
méthanol	33,6			$5,9.10^{-4}$	$6,8.10^{10}$	$6,9.10^{10}$		2,0	$0,13.10^{10}$
ammoniac	25	1420(c)	0,71	$7,9.10^{-3}$	$(4\pm2).10^{6}$	$\sim2.10^{11}$	$3,5.10^{10}$ (d)	3,0±0,3 (5)	
hydrazine	52				$(5\pm2).10^{7}$	$\sim10^{11}$		3,4 (4)	
eau	78	715	1,73	$1,92 \pm 0,06.10^{-3}$	$2,2.10^{10}$	$10,3.10^{10}$	3.10^{10}	3,3	

a : -47°C ; b : -68°C ; c : -50°C (d) : présent travail

Valeurs relevées de la revue de M.S.Mathesson (100) sauf les suivantes :

(1) W.F.Schmidt et A.O.Allen, J.Chem.Phys., 52, 4788 (1970) - (2) P.Fowles, J.Chem.Soc.Faraday, Trans., 67, 428 (1971)

(3) Freeman (voir réf.(99)) - (4) voir réf.(18) - (5) voir réf.(15)

TABLEAU IV.3

la valeur du rendement en électrons solvatés ait cette valeur ($G_{3ns}(\bar{e}_{solv})$= 3,3) mais toutefois un peu plus faible que dans N_2H_4 ou k_{exp}/k_{diff} est très inférieur à 1.

En conclusion, les futurs modèles de recombinaison ne doivent pas être basés seulement sur la diffusion dans le champ du cation. Ils devront à la fois être valables pour les solvants tels que le 1-2 DME ($k_{exp}/k_{diff} \sim 1$) et aussi pour ceux dans lesquels $k_{exp}/k_{diff} \ll 1$. On devra, outre la réaction avec le cation, tenir aussi compte alors de la constante de vitesse de la réaction en compétition avec le radical au voisinage:

$$\frac{k\ (\bar{e}_{solv} + R^{\cdot})}{k_{diff}}$$

CONCLUSION GENERALE

En utilisant les rendements des différentes espèces radiolytiques déterminées pour certaines en complément dans ce travail, et l'étude des propriétés d'absorption de $\bar{e}_{am}$ dans le domaine ultra-violet, nos résultats sur la radiolyse pulsée de l'ammoniac liquide pur ou en solutions - principalement de Na - nous ont permis d'attribuer aux radicaux $NH_2^\cdot$ et $^{T}NH^\cdot$ les bandes non identifiées du spectre U.V., et d'en déterminer les coefficients d'extinction. Nous avons déterminé aussi des constantes de vitesse, notamment $k(\bar{e}_{am} + NH_2)$ et $k(NH_2^- + NH_4^+)$ et proposé un mécanisme de corrélation spatiale de ces deux réactions qui rend compte à la fois de la valeur élevée du rendement $G\bar{e}_{solv}$, de l'évolution cinétique des spectres et de l'absence de l'absorption de NH_2^- en milieu pur, qui jusqu'ici démentait l'hypothèse de la recombinaison radicalaire $\bar{e}_{am} + NH_2^\cdot$.

Indépendamment de l'application des données spectrales de $\bar{e}_{am}$ à l'identification du spectre transitoire en radiolyse, cette partie de travail débouche sur une généralisation aux électrons solvatés - autres que $\bar{e}_{aq}$ ou $\bar{e}_{am}$ - de l'existence d'une perturbation induite par la présence de $\bar{e}_{solv}$ des transitions dans les molécules de solvatation. Il est même vraisemblable que ces perturbations existent pour tous les anions solvatés manifestant un spectre de transfert de charge au solvant et l'étude sur $\bar{e}_{solv}$, qui contribuera à préciser la structure de cette entité, devient ainsi d'une portée beaucoup plus large.

Le 1-2 DME est un autre solvant où les réactions de recombinaison de $\bar{e}_{solv}$, après l'ionisation primaire, se limitent aux réactions avec le cation parent ou le radical formé simultanément. Il se prête donc bien à l'étude comparative de la radiolyse des liquides qui doit permettre de proposer un modèle de diffusion adéquat. Nous y avons déterminé particulièrement le rendement en électrons solvatés, $G_{3ns}(\bar{e}_{solv}) = 1,1$, et la constante de vitesse de recombinaison avec le cation $k\bar{e}_{solv}+C^+$ qui approche la constante limitée par la diffusion. Dans ce cas la recombinaison avec le radical joue un rôle négligeable. Nous montrons donc que le solvant 1-2 DME est un cas où certaines

hypothèses simplificatrices sont applicables et où le rendement est directement corrélé à la constante de vitesse $k(\bar{e}_{solv} + C^{+})$.

Les résultats obtenus pour le 1-2 DME et pour les recombinaisons $\bar{e}_{am}+NH_2$ dans l'ammoniac ont donc contribué à préciser l'image du phénomène de recombinaison de $\bar{e}_{solv}$ dans les stades primaires. Certaines valeurs constituent les données indispensables permettant de tester la validité d'un futur modèle de diffusion qui tiendrait compte des probabilités de recombinaison à chaque rencontre de $\bar{e}_{solv}$ avec le cation, après diffusion dans le champ coulombien, et de $\bar{e}_{solv}$ avec le radical situé non loin du cation du fait de leur origine commune.

Dans cet esprit, nous avons pu comparer, mais seulement qualitativement au stade actuel d'avancements de ce type de recherches, les solvants étudiés avec quelques autres exemples choisis pour lesquels les données nécessaires existaient dans la littérature.

BIBLIOGRAPHIE

(1) E.J.HART et R.L.PLATZMAN, "Mecanisms in Radiobiology"

(2) L.KEVAN, Act.Chim.Biol.Rad., 15, 81 (1971)

(3) R.VOLTZ, Act.Chim.Biol.Rad., 13, 1 (1969)

(4) M.S.MATHESON et L.M.DORFMAN, "Pulse Radiolysis", M.I.T. Press (1969)

(5) A.MOZUMDER et J.L.MAGEE
a - Rad.Res., 28, 203 et 215 (1966)
b - J.Chem.Phys., 47, 939 (1967)

(6) K.W.KO et A.MOZUMDER, J.Chem.Phys., 57, 4724 (1972)

(7) B.RAZ et J.JORTNER, Chem.Phys.Lett., 4, 155 (1969)

(8) A.MOZUMDER
a - J.Chem.Phys., 50, 3153 (1969)
b - J.Chem.Phys., 50, 3162 (1969)
c - J.Chem.Phys., 55, 3020 (1971)

(9) G.C.ABELL, A.MOZUMDER et J.L.MAGEE, J.Chem.Phys., 56, 5422 (1972)

(10) S.CHANDRA SEKHAR, Rev.Mod.Phys., 15, 1 (1943)

(11) M.HAISSINSKY, Act.Chim.Biol.Rad., 11, 131 (1967)

(12) J.K.THOMAS et R.V.BENSASSON, J.Chem.Phys., 46, 4147 (1967)

(13) a - M.J.BRONSKILL, R.K.WOLFF et J.W.HUNT, J.Phys.Chem., 73, 1175 (1969)
b - C.D.JONAH, E.J.HART et M.S.MATHESON, J.Phys.Chem., 77, 1839 (1973)
c - J.W.HUNT, R.K.WOLFF, M.J.BRONSKILL, C.D.JONAH, E.J.HART et M.S.MATHESON, J.Phys.Chem., 77, 425 (1973)

(14) J.BELLONI et E.SAÏTO, "Electrons in fluids", Coll.Weyl III, Springer, p.462 (1973)

(15) J.BELLONI, P.CORDIER et J.DELAIRE, Chem.Phys.Lett., 27, 241 (1974)

(16) W.A.SEDDON, J.W.FLETCHER, J.JEVCAK et F.C.SOPCHYSHYN, AECL Report (1973)

(17) FARHATAZIZ, L.M.PERKEY et R.HENTZ, J.Chem.Phys., 60, 717 (1974)

(18) J.DELAIRE, P.CORDIER, J.BELLONI, F.BILLIAU et M.O.DELCOURT, J.Phys. Chem., 80, 1687 (1976)

(19) J.W.FLETCHER, W.A.SEDDON et F.C.SOPCHYSHYN, Can.J.Chem., 51, 2975 (1973)

(20) J.L.DYE, M.G.DEBACKER, J.A.EYRE et L.M.DORFMAN, J.Phys.Chem., 76, 839 (1972)

(21) F.TISSIER, Thèse Orsay (1975)

(22) J.BELLONI, E.SAÏTO et F.TISSIER, J.Phys.Chem., 79, 308 (1975)

(23) S.O.NIELSEN, B.D.MICHAEL et E.J.MART, J.Phys.Chem. (sept 1976) (sous presse)

(24) S.O.NIELSEN, P.PAGSBERG, M.CHRISTENSEN et G.NILSSON, J.Phys.Chem., 73, 3171 (1969)

(25) F.Y.YOU et L.M.DORFMAN, J.Chem.Phys., 58, 4715 (1973)

(26) G.EBERT, Z. anorg.all.Chem., 294, 129 (1958)

(27) I.MURLEY, T.R.TOTTLE et S.GOLDEN, Coll.Weyl II, Butterworths, p.449 (1969)

(28) E.SAÏTO et J.BELLONI, Rev.Sci.Instrum., 47, 629 (1976)

(29) J.DELAIRE, Thèse Orsay (1973)

(30) E.M.FIELDEN et E.J.HART, Rad.Res., 32, 564 (1967)

(31) F.T.JONES et T.J.SWORSKI, Trans.Far.Soc., 63, 2411 (1967)

(32) G.M.MEABORN et S.GORDON, J.Phys.Chem., 72, 1592 (1968)

(33) C.WILLIS, A.W.BOYD et A.D.MILLER, Can.J.Chem., 47, 3007 (1969)

(34) J.A.EYRE et D.SMITHIES, Trans.Far.Soc., 66, 2199 (1970)

(35) D.M.J.COMPTON, J.F.BRUYANT, R.A.CESENA et B.L.GEMMAN, Pulse Radiolysis, Ac. Press, p.43 (1965)

(36) J.L.DYE, M.O.DE BACKER et L.M.DORFMAN, J.Chem.Phys., 52, 6251 (1970)

(37) M.O.DELCOURT et J.BELLONI, J.Phys.Chem., 80, 1101 (1976)

(38) R.MARX et G.MAUCLAIRE, Adv.Chem.Ser., 82, 212 (1968)

(39) F.S.DAINTON, T.SKWARSKI, P.SMITHIES et E.WEZ RANOWSKI, Trans.Far.Soc., 60, 1068 (1964)

(40) M.CLERC, M.SCHMIDT, J.HAGEGE et J.BELLONI, J.Phys.Chem., 75, 2908 (1971)

(41) D.CLEAVER, E.COLLINSON et F.S.DAINTON, Trans.Far.Soc., 56, 1640 (1960)

(42) J.BELLONI, J.Chim.Phys., 63, 1281 (1966)

(43) GAUSSENS, Thèse Paris (1965)

(44) U.PRÖSCH, communication Ve Conf.Miller (1967)

(45) A.BLUM et R.K.BROSZKLEWICZ, Radiochem.Radioanal.Lett., 14, 309 (1973)

(46) Uy A.SOROKIN, V.I.ISIVENKO et S.Ya PSHEZHETSKII, Z.Fiz.Khim., 37, 1871 (1963)

(47) J.W.SUTHERLAND et H.KRAMER, J.Phys.Chem., 71, 4161 (1971)

(48) J.H.BAXENDALE, P.L.T.BEVAN et D.A.SCOTT, Trans.Far.Soc., 64, 2389 (1968)

(49) J.JOVE, Radiochem.Radioanal.Let., 3, 312 (1970)

(50) FARHATAZIZ, L.M.PERKLEY et P.CORDIER (communication privée)

(51) WATANABE, J.Chem.Phys; 22, 1564 (1954)

(52) R.A.OGG, P.A.LEIGHTON et F.W.BERGSTROM, J.Am.Chem.Soc., 55, 1754 (1933)

(53) J.C.JUNGERS et H.S.TAYLOR,

(54) G.HERZBERG, Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules (Van Nostrand) (1966)

(55) R.E.CUTHRELL et J.J.LAGOWSKI, J.Phys.Chem., 71, 1298 (1967)

(56) J.A.CARUSO, J.H.TAKEMOTO et J.J.LAGOWSKI, Spectrosc.Let., 1, 311 (1968)

(57) J.FRADIN DE LA RENAUDIERE, Thèse Paris (1971)

(58) J.CORSET et G.LEPOUTRE, J.Chim.Phys., 63, 659 (1966)

(59) D.C.JACKMAN et C.W.KEEMAN, J.Inorg.Nucl.Chem., 30, 2047 (1968)

(60) W.A.SEDDON, J.W.PLETCHER, J.SEVEAK et F.C.SOPCHYSHYN, Can.J.Chem., 51, 3653 (1973)

(61) M.O.DELCOURT et J.BELLONI, Radiochem.Radioanal.Lett., 13, 329 (1973)

(62) R.O.BENNET et F.W.DALBY, J.Chem.Phys., 32, 1716 (1960)

(63) S.GORDON, W.MULAC et P.NANGIA, J.Phys.Chem., 75, 2087 (1971)

(64) P.B.PAGSBERG, Riso Dan.At.En.Comm. Report n° 256 p.209 (1972)

(65) G.I.KMAIKIN et V.A.ZHIGUNOV, Khim.vys.En., 9, 211 (1975)

(66) L.M.PERKEY et FARHATAZIZ, Int.J.Rad.Phys.Chem., 7, 719 (1975)

(67) J.JANDER, Chemistry in non aqueous solvents, John WIley, tome 1, p.171 (1966)

(68) R.A.ROBINSON et R.H.STORES, Electrolyte solutions, p.463

(69) M.SIMIC, P.NETA et E.HAYON, J.Phys.Chem., 73, 3794 (1969)

(70) E.J.HART et J.W.BOAG, J.Am.Chem.Soc., 84, 4090 (1962)

(71) R.L.PLATZMAN, Basic Mechanisms in biology Nat.Res.Council Washington, 2, 22 (1953)

(72) L.LANDAU, Physik.Z., 3, 664 (1933)

(73) R.A.OGG, Phys.Rev., 69, 243 (1946)

(74) J.JORTNER, J.Chem.Phys., 30, 839 (1959)

(75) A.COPELAND, N.R.KESTNER et J.JORTNER, J.Chem.Phys., 53, 1189 (1970)

(76) N.R.KESTNER, "Radiation Research", Ac.Press, p.333 (1975)

(77) S.SCHLICK, R.A.NARAYANA et L.KEVAN, J.Chem.Phys., 64, 3153 (1976)

(78) M.D.NEWTON, J.Chem.Phys., 58, 5833 (1973)

(79) M.F.FOX et E.HAYON, Chem.Phys.Lett., 14, 442 (1972)

(80) F.BILLIAU, J.BELLONI et E.SAITO, Nature, 263, 47 (1976)

(81) F.CAFASSO et B.R.SUNCHEIM, J.Chem.Phys., 31, 809 (1959)

(82) MATALON, S.GOLDEN et M.OTTOLENGHI, J.Phys.Chem., 73, 3098 (1969)

(83) J.W.FLETCHER et W.A.SEDDON, J.Phys.Chem., 79, 3085 (1975)

(84) G.V.BUXTON, Proc.Roy.Soc. A 328, 9 (1972)

(85) S.K.GUPTA, E.G.JONES, A.G.HARRISON et J.J.MYMER, Can.J.Chem., 45, 3107 (1975)

(86) D.H.AUG, H.M.WEBB et M.T.BOWERS, J.Am.Chem.Soc., 98, 311 (1976)

(87) K.H.J.BUSCHOW, J.DIELEMAN et G.J.HOIJTINCK, Mol.Phys., 7, 1 (1964)

(88) G.J.HOIJTINCK, Chem.Phys.Lett., 26, 318 (1974)

(89) G.J.HOIJTINCK, N.H.VELTHORST et P.J.ZANDSTRA, Mol.Phys., 3, 533 (1960)

(90) K.SEHESTED et E.J.HART, J.Phys.Chem., 79, 1639 (1975)

(91) FARHATAZIZ et L.M.PERKEY, J.Phys.Chem., 80, 122 (1976)

(92) W.A.SEDDON,J.W.FLETCHER et F.C.SOPCHYHYN, Can.J.of Chem. 54, 2807, (1976)

(93) J.K.THOMAS, K.JONHSON, T.KLIPPERT et R.LOWERS, J.Chem.Phys., 48, 1608 (1968)

(94) J.M.WARMAN, M.P.DE HAAS, E.ZADOR et A.HUMMEL, Chem.Phys.Lett., 35, 383 (1975)

(95) J.M.WARMAN, K.D.ASMUS et R.SCHULER, J.Phys.Chem., 73, 931 (1969)

(96) M.SMITH et M.C.R.SYMONS, Trans.Far.Soc., 54, 338 (1958)

(97) G.STEIN et A.TREININ, Trans.Far.Soc., 55, 1086 (1959)

(98) C.CARVAJAL, K.J.TÖLLE, J.SMID et M.SZNARC, J.Am.Chem.Soc., 87, 5548 (1965)

(99) J.P.DODELET et G.R.FREEMAN, Can.J.Chem., 53, 1263 (1975).

(100) M.S.MATHESON, Phys.Chem. édité par H.ERING p.533 (1975)